

**T.C.
SÜLEYMAN DEMİREL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SENTETİK YÜZME HAVUZU SULARINDA DEZENFEKSİYON
YAN ÜRÜNLERİNİN OLUŞUMU VE SİTOTOKSİSİTESİNİN
BELİRLENMESİ**

Qahtan Adnan Ali ALI

**Danışman
Prof. Dr. Mehmet KILIÇ**

**II. Danışman
Doç. Dr. Şehnaz Şule KAPLAN BEKAROĞLU**

**DOKTORA TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
ISPARTA- 2019**



© 2019 [Qahtan Adnan Ali ALI]

TEZ ONAYI

Qahtan Adnan Ali ALI tarafından hazırlanan "**Sentetik Yüzme Havuzu Sularında Dezenfeksiyon Yan Ürünlerinin Oluşumu ve Sitotoksitesinin Belirlenmesi**" adlı tez çalışması aşağıdaki jüri üyeleri önünde Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı**'nda **DOKTORA TEZİ** olarak başarı ile savunulmuştur.

Danışman **Prof. Dr. Mehmet KILIÇ**
Süleyman Demirel Üniversitesi



Jüri Üyesi **Doç. Dr. Bilgehan İlker HARMAN**
Süleyman Demirel Üniversitesi



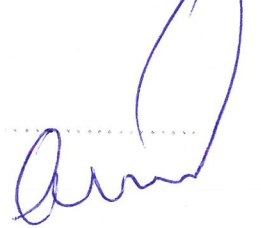
Jüri Üyesi **Doç Dr. Hale SEÇİLMİŞ CANBAY**
Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi



Jüri Üyesi **Dr. Öğr. Üyesi Mustafa KARABOYACI**
Süleyman Demirel Üniversitesi



Jüri Üyesi **Dr. Öğr. Üyesi Hüseyin YAZICI**
Isparta Uygulamalı Bilimler Üniversitesi



Enstitü Müdürü **Doç. Dr. Şule Sultan UĞUR**.....

TAAHHÜTNAME

Bu tezin akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını ve kullanılan tüm literatür bilgilerinin referans gösterilerek tezde yer aldığını beyan ederim.

Qahtan Adnan Ali ALI



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
İÇİNDEKİLER	i
ÖZET	iv
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ	1
1.1. Motivasyon	1
1.2. Araştırma Yaklaşımı	5
2. KAYNAK ÖZETLERİ	8
2.1. Yüzme Havuzları	8
2.2. Yüzme Havuz Sularının Dezenfeksiyonu	8
2.3. Dezenfeksiyon Yan Ürünler (DYÜ)	10
2.3.1. Trihalometanlar	11
2.3.2. HAA	13
2.3.3. Toplam organik halojenler	16
2.4. DYÜ Oluşumunu Etkileyen Faktörler	16
2.4.1. Sıcaklık	16
2.4.2. pH	17
2.4.3. Sirkülasyon döneminde işletme	19
2.4.4. Organik yükleme/yüzücü yükü	19
2.5. Havuz Sularındaki Olası DYÜ Öncüleri	20
2.5.1. Vücut Atıkları	20
2.5.2. Doldurma suları	24
2.6. DYÜ Oluşumu ile İlgili Düzenlemeler	27
2.7. İnsan Maruziyeti ve Risk Değerlendirmesi	28
2.7.1. İnsan Maruziyeti	28
2.7.2. Havuz aktiviteleri ve sağlık riskleri arasındaki ilişki	32
3. MATERYAL VE YÖNTEM	34
3.1. Deneysel Materyallerin Özellikleri	34
3.1.1. İnsan vücut artığının hazırlanması	34
3.1.2. Doldurma suyu numuneleri	35
3.2. Deneysel Yöntemler	36
3.2.1. Kapalı yüzme havuzlarında insan vücut artıklarının dezenfeksiyon yan ürünlerin oluşumuna katkısı	36
3.2.2. Sıcaklığın dezenfeksiyon yan ürünlerin oluşumuna katkısı	37
3.2.3. Kaynak sularının özellikleri ve havuz sularında dezenfeksiyon yan ürünlerinin oluşumu üzerine etkileri	38
3.2.4. Kaynak sularının özellikleri ve yüksek sıcaklıktaki havuz sularında dezenfeksiyon yan ürünlerinin oluşumu üzerine etkileri	39
3.2.5. Havuz sularındaki farklı işletim koşulları için dezenfeksiyon yan ürün oluşumunun kontrolü	40
3.3. Klorlama	41
3.4. Analitik Çalışmalar	43
3.4.1. THM analizleri	43
3.4.2. HAA analizleri	43

3.4.3. AOX analizleri	45
3.4.4. UV absorbansı ve pH.....	45
3.4.5. Toplam organik karbon (TOK).....	45
3.4.6. Sitotoksosite tahminleri	46
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	48
4.1. İnsan Vücut Artıklarının Kapalı Yüzme Havuzlarındaki Dezenfeksiyon Yan Ürünlerin Oluşumuna Etkisi	48
4.1.1. Temas süresi ve TOK düzeylerinin serbest klor ihtiyacı üzerine etkisi	48
4.1.2. Temas Süresi ve TOK Seviyelerinin Bilinen Dezenfeksiyon Yan Ürün Oluşumu Üzerindeki Etkisi	49
4.1.3. Bilinmeyen DYÜ Oluşumu Üzerine Temas Süresi ve TOK Düzeylerinin Etkisi	55
4.1.4. UAOX/AOX oranı	60
4.1.5. DYÜ oluşum kinetikleri	62
4.1.6. Sitotoksosite tahminleri	64
4.2. İnsan vücut artıklarının serbest ve çocuk havuzlarındaki DYÜ oluşumuna katkısı.	65
4.2.1. Temas Süresi ve Sıcaklığın Serbest Klor İhtiyacı Üzerine Etkisi.	66
4.2.2. Sıcaklık ve Temas Süresinin Bilinen Dezenfeksiyon Yan Ürünleri Üzerine Etkisi.....	67
4.2.3. Sıcaklık ve Temas Süresinin Bilinmeyen Dezenfeksiyon Yan Ürünleri Üzerine Etkisi.....	69
4.2.4. UAOX/AOX Oranı	72
4.2.5. DYÜ oluşum kinetikleri	73
4.2.6. Sitotoksosite tahminleri	75
4.3. Kaynak Sularının Özellikleri Ve Havuz Sularında Dezenfeksiyon Yan Ürünleri Oluşumu Üzerinde Etkileri	76
4.3.1. Kaynak sularının özellikleri	77
4.3.2. Temas süresinin serbest klor üzerindeki etkisi.....	77
4.3.3. Temas süresinin bilinen dezenfeksiyon yan ürünlerin oluşumu üzerindeki etkisi.....	78
4.3.4. Temas süresinin bilinmeyen dezenfeksiyon yan ürünler üzerindeki etkisi.....	82
4.3.5. UAOX/AOX oranı	86
4.3.6. DYÜ oluşum kinetikleri.....	88
4.3.7. Sitotoksosite tahminleri	90
4.4. Doldurma suyu ile hazırlanan sentetik havuz sularında sıcaklığın DYÜ oluşumu üzerindeki etkileri.....	91
4.4.1. Temas süresi ve sıcaklığın serbest bakiye klor üzerindeki etkisi	92
4.4.2. Temas süresi ve sıcaklığın bilinen dezenfeksiyon yan ürünlerinin oluşumu üzerindeki etkisi.....	93
4.4.3. Temas süresinin bilinmeyen dezenfeksiyon yan ürünlerinin oluşumu üzerindeki etkisi	96
4.4.4. UAOX/AOX oranı	100
4.4.5. DYÜ oluşum kinetikleri.....	102
4.4.6. Sitotoksosite tahminleri	107
4.5. Yüzme Havuzlarında Farklı İşletme Koşullarında Dezenfeksiyon Yan Ürünlerinin Oluşum Kontrolü	108
4.5.1. pH etkisi	109

4.5.2. Serbest bakiye klorun etkisi	114
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	119
KAYNAKLAR	124
Ekler.....	133
Ek A. DYÜ ara türler kalibrasyon eğrileri	134
ÖZGEÇMİŞ.....	141



ÖZET

Doktora Tezi

SENTETİK YÜZME HAVUZU SULARINDA DEZENFEKSİYON YAN ÜRÜNLERİNİN OLUŞUMU VE SİTOTOKSİSİTESİNİN BELİRLENMESİ

Qahtan Adnan Ali ALI

Süleyman Demirel Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Mehmet KILIÇ

II. Danışman: Doç. Dr. Şehnaz Şule KAPLAN BEKAROĞLU

Yüzme eğlence, rehabilitasyon ve fiziksel aktivite için kullanılan dünyanın en popüler aktivitelerinden birisidir. Bundan dolayı, yüzme ortamının kalitesinin sağlıklı olması şarttır. Havuz suları, içme sularına kıyasla belirgin özelliklere sahiptir: (1) organik öncü; içme suları için ana organik öncü doğal organik maddedir (DOM), fakat havuz suları için organik öncüler doldurma sularından gelen DOM'a ilaveten havuz sularının doğasını içme suyundan çok daha karmaşık hale getiren ter, idrar, losyonlar, güneş kremleri, şampuan ve kozmetik madde kalıntıları gibi insan vücut atıkları olabilir; (2) yüzme havuzları yüzücülerden gelen çözülmüş organik karbon, çözülmüş organik azot ve mikroorganizmaları sürekli bir şekilde bünyesine almaktadır, fakat içme suları için bu durum gerçekleşmez; ve (3) yüzme havuz suları genellikle içme sularından daha yüksek sıcaklığa sahiptir, bu da dezenfektanın bozulma oranlarının artmasına neden olur, bundan dolayı yüzme havuzları daha yüksek dozlarda dezenfektan kullanır. Bu nedenle, yüzücüler arasında su kaynaklı hastalıkların yayılmasını önlemek için sürekli ve etkili bir dezenfeksiyon işlemi yapmak önemlidir. Ancak normalde serbest klor olan dezenfektanlar, havuz sularındaki çeşitli organik bileşiklerle reaksiyona girmekte ve farklı dezenfeksiyon yan ürünleri (DYÜ) üretmektedir. Yüzme havuzlarında bugüne kadar 100'den fazla farklı DYÜ tespit edilmiştir. Bu DYÜ'lerin birçoğunun önemli olumsuz halk sağlığı etkileri olduğu ve yüzücüler için potansiyel olarak kanserojen olduğu gösterilmiştir.

Birçok araştırmacı, yüzme havuzu sularında oluşan DYÜ'ler üzerinde çalışma yapmışlardır. Fakat, organik bileşik türlerinin ve çalışma faktörlerinin, yüzme havuzu sularında adsorplanabilir organik halojen (AOX) olarak toplam DYÜ'lerin oluşumuna nasıl katkıda bulunduğu dair sistematik bir anlayış hala eksiktir. Bu nedenle bu tezin asıl amacı, bilinen DYÜ türlerinin oluşumu, yüzme havuzu sularında bilinen ve bilinmeyen DYÜ'lerin oluşumunu etkileyen faktörlerin kontrolü ile ilgili bilgi açığını azaltmaktır. Tez çalışmasının spesifik amaçları (1) insan vücut atıklarının kapalı yüzme havuz sularında dezenfeksiyon yan ürünlerin oluşumuna katkısı, (2) insan vücut atıklarının kapalı yüzme sularındaki dezenfeksiyon yan ürünlerin oluşumuna

katkısı, (3) doldurma sularının özellikleri ve yüzme havuzlarındaki dezenfeksiyon yan ürünlerinin oluşumuna etkileri, (3) doldurma sularının özelliklerinin havuzlarındaki dezenfeksiyon yan ürünlerinin oluşumuna etkileri ve (5) yüzme havuzlarında farklı işletme koşullarında dezenfeksiyon yan ürünlerin oluşumunu kontrolü.

DeneySEL koşulları kontrol etmek için tüm çalışmalar laboratuvar ortamında gerçekleştirilmiştir. Vücut sıvı artıklarının (BFA'ların) kapalı yüzme havuzu sularında dezenfeksiyon yan ürünlerinin oluşumuna katkısı, laboratuvar da hazırlanan insan vücudu sıvılarını (idrâr ve ter) simüle etmek için hazırlanan BFA çözeltisini temsil eden üç seviyeli toplam organik karbon (TOK) kullanılarak farklı temas sürelerinde bilinen ve bilinmeyen DYÜ'lerin oluşumu incelenmiştir. Sonuçlar, BFA'ların bilinen DYÜ'lerin artan reaksiyon süresi ve sıcaklığı ile artan oluşum potansiyeli gösterdiğini ve bilinmeyen DYÜ'lerin önemli bir yüzdesini oluşturduğunu göstermiştir. Ayrıca, bilinmeyen AOX (UAOX)'un AOX'a oranı, klorlama sırasında artan reaksiyon süresi ve sıcaklıkla azalmıştır. Aynı zamanda, tahmini sitotoksisite, reaksiyon süresi ve sıcaklığın artmasıyla artmıştır.

İki farklı su kaynağından (yüzeysel ve yeraltı suyu) toplanan sular, laboratuvar da farklı sıcaklıklarda ve temas sürelerinde işleme tabi tutulmuştur. Yüzme havuzu için yer altı suyu doldurma suyu olarak kullanıldığında elde edilen sonuçlar, bilinen ve bilinmeyen DYÜ'lerin oluşumu için daha az oluşum potansiyeline ve aynı koşullarda yüzeysel sulara kıyasla daha az sitotoksisiteye sahip olduğunu göstermiştir.

Havuz suyun pH ve serbest bakiye klor konsantrasyonunun değiştirilmesi DYÜ oluşumunu da etkilemiştir. Sonuç olarak, pH ve serbest bakiye klor artışı hem bilinen hem de bilinmeyen yan ürünlerin artışına sebep olmuştur. Ayrıca, artan pH ve serbest bakiye klor konsantrasyonu ile birlikte tahmin edilen sitotoksisite değerleri de yükselmiştir.

Anahtar Kelimeler: Yüzme havuzu suyu, insan vücut atıkları, dezenfeksiyon yan ürünleri, absorplanabilen organik halojen, bilinen dezenfeksiyon yan ürünler, bilinmeyen dezenfeksiyon yan ürünler, yüzeysel su, yeraltı suyu.

2019, 141 sayfa

ABSTRACT

Ph.D. Thesis

FORMATION OF DISINFECTION BY PRODUCTS IN SYNTHETIC SWIMMING POOL WATER AND CYTOTOXICITY EVALUATION

Qahtan Adnan Ali ALI

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

Supervisor: Prof. Dr. Mehmet KILIÇ

Co-Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Şehnaz Şule KAPLAN BEKAROĞLU

Swimming one of the most popular activities across the world in terms of using for recreational, rehabilitation and physical activity, thus, it is imperative that the swimming environment quality is healthy safe. Swimming pool waters have distinct characteristics compared with drinking waters like as: (1) organic precursor, the main organic precursor for drinking waters is natural organic matter (NOM); but for swimming pools waters, the organic precursors can be NOM from filling tap waters in addition to human body fluids, such as sweat, urine, lotions, sun screens, cosmetics and soap residual, which are complicated the nature of swimming waters more than of drinking waters; (2) swimming pools waters receive continuous loading of dissolved organic carbon, dissolved organic nitrogen and microorganisms from swimmers while drinking waters are not; and (3) swimming pools waters generally have a higher temperature than drinking waters, which leads to higher rates of disinfectant decay, and thus swimming pools use higher doses of disinfectant. Therefore, it is important to have continuous and effective disinfection process to prevent waterborne disease spreading among swimmers. However, disinfectants, normally free chlorine, react with various organic compounds in the pool waters and produce different classes of disinfection byproducts (DBPs). To date, more than 100 different DBPs have been identified in swimming pool waters. Many of these DBPs have important adverse public health effects and have been shown to be potentially carcinogenic for swimmers.

Many researchers have assessed the some of DBPs that can be accounted in swimming pool waters. However, a systematic understanding of how types of organic compounds and operation factors contribute to the formation of total DBPs as AOX in swimming pool waters is still lacking. Therefore, the main objective of this thesis is to reduce the knowledge gap concerning of formation and control of factors affecting known and unknown DBPs formation in swimming pool waters by improving the understanding of the formation of known DBPs classes: trihalomethanes (THMs) [Trichloromethane (TCM), bromodichloromethane (BDCM),

dibromochloromethane (DBCM), and tribromomethane (TBM)], haloacetic acids (HAAs) [chloroacetic acid (CAA), bromoacetic acid (BAA), dichloroacetic acid (DCAA), bromochloroacetic acid (BCAA), trichloroacetic acid (TCAA), bromodichloroacetic acid (BDCAA), dibromoacetic acid (DBAA), dibromochloroacetic acid (DBCAA), and tribromoacetic acid (TBAA) and unknown DBPs by measured the adsorbable organic halogens (AOX). Specifically, the objectives of the research were: (1) the contribution of body fluid analogues to formation of disinfection by-products in indoor swimming pool waters, (2) the contribution of body fluid analogues to formation of disinfection by-products in elevated temperatures waters, (3) source waters characteristics and implications on the formation of disinfection by-products in swimming pool waters, (4) source waters characteristics and implications on the formation of disinfection by-products in elevated temperatures waters, and (5) control on the formation of disinfection by-products under different operational conditions in swimming pool waters.

The investigations were carried out in laboratory setups in order to have controlled experimental conditions. The contribution of body fluid analogues (BFAs) to formation of disinfection by-products in indoor swimming pool waters were investigated using three levels of total organic carbon (TOC) representing BFA solution prepared in the laboratory to simulate human body fluids (mainly major components of urine and sweat) at different contact times to form known and unknown DBPs. The results showed that BFAs exhibited increasing formation potential of known DBPs with increasing reaction time and temperature and considerable percentage of unknown DBPs were formed. Furthermore, UAOX to AOX ratio decreased with increasing reaction time and temperature during chlorination. Also, the estimated cytotoxicity increased with increasing reaction time and temperature.

Two diverse natural waters (surface and underground water) were collected and treated in the laboratory with different temperatures and contact times. The results for underground water when has been used as filling water for swimming pool showed has less formation potential for formation of known and unknown DBPs and less cytotoxicity compared with surface water at same conditions.

Changing the pH and free residual chlorine value of pool water affected the formation of DBPs. As a result, increasing pH and free residual chlorine increased the formation rates of both unknown and known byproducts. Also, the estimated cytotoxicity increased with increasing pH and free residual chlorine values.

Keywords: Swimming pool water, body fluid analgues, disinfection by products, adsorbable organic halogen, known disinfection by products, unknown disinfection by products, surface water, groundwater.

2019, 141 pages

TEŞEKKÜR

Doktora tez çalışmam sürecince bilgi birikimleri ve deneyimleriyle tez çalışmasının tamamlanmasında büyük katkı sağlayan, her konuda maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen değerli danışman hocalarım Prof. Dr. Mehmet KILIÇ ve Doç. Dr. Şehnaz Şule KAPLAN BEKAROĞLU'na şükranlarımı sunarım. Ayrıca doktora çalışmam sürecince karşılaştığım tüm sorunlara çözüm üreten, yol gösteren ve TÜBİTAK projesinde çalışma imkânı veren değerli hocam Doç. Dr. Bilgehan İlker HARMAN'a ayrıca en içten teşekkürlerimi sunarım. Fikir ve görüşleri ile tezin olgunlaşmasına katkı sağlayan TİK komitesinin değerli üyesi Dr. Öğr. Üyesi Mustafa KARABOYACI'ya teşekkür ederim. Deneysel çalışmalar sırasında paylaştığı değerli fikir ve görüşlerinden dolayı Al-Quds Üniversitesinden Dr. Öğretim Üyesi Amer Kanan'a çok teşekkür ederim.

Tez çalışmam sürecince laboratuvarında deneysel çalışmalarındaki emekleri başta olmak üzere birçok konuda verdikleri özverili desteklerinden dolayı çalışma arkadaşlarım Cihan ÖZGÜR ve Mert MİNAZ'a teşekkür ederim. Tez çalışmam sürecince destekleri ve yardımları için Süleyman Demirel Üniversitesi Çevre Mühendisliği bölüm hocalarıma ve laboratuvar çalışma arkadaşlarım Deniz BARIŞ, Emre DEMİREL, Ertaç TANAÇAN, Noorjan İBRAHİM ve Zehra ÖZTÜRK'e teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışması 'Kapalı Yüzme Havuzlarında Klorlu Organik Yan Ürünlerin Oluşumu ve Kontrolü' başlıklı TÜBİTAK projesi (Proje No:114Y598) kapsamında yapılmıştır. Projeyi destekleyen TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

4721-D2-16 No'lu Proje ile TÜBİTAK projesi kapsamı dışında yapılan kısımlarını maddi olarak destekleyen Süleyman Demirel Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimi Başkanlığı'na teşekkür ederim.

Son olarak beni bu yolda hiçbir zaman yalnız bırakmayan, gösterdikleri sabır ve destekleri ile sürekli cesaretlendiren eşim Basma HASAN, annem Faazah MOHAMMED, kardeşlerim Ahmet ve Qays ALİ için sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Qahtan Adnan Ali ALI
ISPARTA, 2019

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 3.1. Sentetik İVA içeriği için uygulanacak deneysel kapsam	37
Şekil 3.2. Sentetik İVA içeriği için uygulanacak deneysel kapsam	38
Şekil 3.3. Sentetik yüzme havuz suyu içeriği için uygulanacak deneysel kapsam	39
Şekil 3.4. Sentetik yüzme havuz suyu içeriği için uygulanacak deneysel kapsam	40
Şekil 3.5. Sentetik yüzme havuz suyu içeriği için uygulanacak deneysel kapsam	41
Şekil 4.1. 7,5 pH ve 27 °C sıcaklıktaki İVA çözeltileri için TOK'un serbest klor ihtiyacı üzerindeki etkisi	49
Şekil 4.2. 7,5 pH, 27 °C sıcaklık ve 0.5 mg/L serbest bakiye klor konsantrasyonuna sahip İVA çözeltileri için (a) THM konsantrasyonlarının, (b) HAA konsantrasyonlarının oluşumu	51
Şekil 4.3. 7,5 pH, 27 °C sıcaklık ve 0.5 mg/L serbest bakiye klor konsantrasyonuna sahip İVA çözeltileri için (a) AOX konsantrasyonlarının, (b) UAOX konsantrasyonlarının oluşumu .	57
Şekil 4.4. 7,5 pH, 27 °C sıcaklık ve 0.5 mg/L serbest bakiye klor konsantrasyonu için İVA çözeltilerinin klorlanması sırasındaki UAOX/AOX oranları	61
Şekil 4.5. 7,5 pH, 27 °C sıcaklık, 2.5 mg/L TOK ve 0.5 mg/L serbest bakiye klor konsantrasyonları için İVA çözeltisindeki DYÜ'lerin oluşum kinetikleri	63
Şekil 4.6. 7,5 pH, 27 °C sıcaklık, 0.5 mg/L serbest bakiye klor konsantrasyonu ve 120 saat bekleme süresinde klorlu İVA çözeltilerinin sitotoksikite tahminleri	65
Şekil 4.7. 7,5 pH ve 5 mg/L TOK konsantrasyonu için İVA çözeltisindeki sıcaklığın serbest bakiye klor ihtiyacına etkisi	66
Şekil 4.8. 7,5 pH ve 5 mg/L TOK konsantrasyonu için İVA çözeltisindeki (a) THM konsantrasyonlarının (b) HAA konsantrasyonlarının oluşumu	68
Şekil 4.9. 7,5 pH ve 5 mg/L TOK konsantrasyonu için İVA çözeltisindeki (a) AOX konsantrasyonlarının (b) UAOX konsantrasyonlarının oluşumu	71
Şekil 4.10. 7,5 pH ve 5 mg/L TOK konsantrasyonu için İVA çözeltilerinin klorlanması sırasındaki UAOX/AOX oranları	72
Şekil 4.11. 7,5 pH, 5 mg/L TOK konsantrasyonu için İVA çözeltilerinin (a) THM, (b) HAA ve (c) AOX oluşum kinetikleri	74
Şekil 4.12. 7,5 pH ve 5 mg/L TOK konsantrasyonları için 27 °C ve 40 °C sıcaklığa sahip klorlu İVA çözeltilerinin sitotoksikite tahminleri ..	75
Şekil 4.13. 7,5 pH ve 27 °C sıcaklıkta yüzeysel su+İVA ve yeraltı suyu+İVA karışımlarındaki serbest klor ihtiyacı	78
Şekil 4.14. 7,5 pH, 27 °C sıcaklık ve 0,5 mg/L serbest bakiye klor konsantrasyonu için iki sentetik yüzme havuzundaki (a) THM konsantrasyonu ve (b) HAA konsantrasyonu oluşumu	80
Şekil 4.15. 7,5 pH, 27 °C sıcaklık ve 0.5 mg/L serbest bakiye klor konsantrasyonu için iki sentetik yüzme havuzundaki (a) AOX konsantrasyonu ve (b) UAOX konsantrasyonu oluşumu	85

Şekil 4.16.	7,5 pH, 27 °C sıcaklık ve 0.5 mg/L serbest bakiye klor konsantrasyonu için sentetik havuz sularının klorlanması sırasındaki UAOX/AOX oranları.....	87
Şekil 4.17.	7,5 pH, 27 °C sıcaklık ve 0.5 mg/L serbest bakiye klor konsantrasyonu için sentetik yüzme havuzlarının (a) THM, (b) HAA ve (c) AOX oluşum kinetikleri.....	89
Şekil 4.18.	7,5 pH ve 5 mg/L TOK konsantrasyonları için 27 °C ve 40 °C sıcaklığa sahip klorlu sentetik yüzme havuz sularının sitotoksisite tahminleri	91
Şekil 4.19.	7,5 pH, 27 °C sıcaklık ve 0.5 mg/L serbest bakiye klor konsantrasyonunda (a) yüzeysel su+İVA karışımı ve (b) yeraltı suyu+İVA karışımı için sıcaklığın serbest klor ihtiyacı üzerindeki etkisi.....	93
Şekil 4.20.	7,5 pH ve 1 mg/L TOK konsantrasyonunda yüzeysel su+İVA karışımı için (a) THM ve (b) HAA konsantrasyonlarının oluşumu	95
Şekil 4.21.	7,5 pH ve 1 mg/L TOK konsantrasyonunda yeraltı suyu+İVA karışımı için (a) THM ve (b) HAA konsantrasyonlarının oluşumu	96
Şekil 4.22.	7,5 pH'da yüzeysel su+İVA ve yeraltı suyu+İVA karışımları için (a) AOX ve (b) UAOX konsantrasyonlarının oluşumu.....	100
Şekil 4.23.	7,5 pH ve 1 mg/L TOK konsantrasyonu için sentetik havuz sularının klorlanması sırasındaki UAOX/AOX oranları	102
Şekil 4.24.	7,5 pH ve 5 mg/L TOK konsantrasyonu için yüzeysel su+İVA çözeltisinin (a) THM, (b) HAA ve (c) UAOX oluşum kinetikleri .	104
Şekil 4.25.	7,5 pH ve 5 mg/L TOK konsantrasyonu için yeraltı suyu+İVA çözeltisinin (a) THM, (b) HAA ve (c) UAOX oluşum kinetikleri .	106
Şekil 4.26.	7,5 pH ve 1 mg/L TOK konsantrasyonları için (A) yüzeysel su+İVA ve (B) (Yeraltı suyu+İVA sitotoksisite tahminleri.....	108
Şekil 4.27.	İki model çözeltinin klorlanması sırasında (A) THM, (B) HAA ve (C) AOX oluşumu üzerine pH'nin etkisi	110
Şekil 4.28.	(A) yüzeysel su+İVA, (B) yeraltı suyu+İVA için pH'nin UAOX oranları üzerine etkisi	113
Şekil 4.29.	1 mg/L TOK konsantrasyonları için (A) yüzeysel su+İVA ve (B) yeraltı suyu+İVA sitotoksisite tahminleri	114
Şekil 4.30.	İki model çözeltinin klorlanması sırasında (A) THM, (B) HAA ve (C) AOX oluşumu üzerine serbest klorun etkisi.....	116
Şekil 4.31.	(A) (İVA+Yüzeysel) su ve (B) (İVA+Yeraltı suyu) için serbest klorun UAOX oranları üzerindeki etkisi.....	117
Şekil 4.32.	1 mg/L TOK konsantrasyonları için (A) yüzeysel su+İVA ve (B) yeraltı suyu+İVA sitotoksisite.	118
Şekil A. 1.	Kloroform kalibrasyon eğrisi.....	134
Şekil A. 2.	Diklorobromometan kalibrasyon eğrisi	134
Şekil A. 4.	Dibromoklorometan kalibrasyon eğrisi	135
Şekil A. 5.	Bromoform kalibrasyon eğrisi.....	135
Şekil A. 6.	Kloroasetik asit kalibrasyon eğrisi	136
Şekil A. 7.	Bromoasetik asit kalibrasyon eğrisi.....	136
Şekil A. 8.	Dikloroasetik asit kalibrasyon eğrisi	137
Şekil A. 9.	Bromokloroasetik asit kalibrasyon eğrisi	137
Şekil A. 10.	Trikloroasetik asit kalibrasyon eğrisi	138
Şekil A. 11.	Dibromoasetik asit kalibrasyon eğrisi.....	138
Şekil A. 12.	Bromodikloroasetik asit kalibrasyon eğrisi	139

Şekil A. 13. Dibromokloroasetik asit kalibrasyon eğrisi	139
Şekil A. 14. Tribromoasetik asit kalibrasyon eğrisi	140



ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 1.1. Tez kapsamında sunulan görev tanımlamaları ve çalışma paketleri	6
Çizelge 2.1. Ölçülen THM türleri	12
Çizelge 2.2. Yüzme havuzlarına salınan simüle İVA içeriği.....	24
Çizelge 3.1. İnsan vücut atığının (İVA) içeriği	35
Çizelge 3.2. Deneyler için kullanılan doldurma suyunun özellikleri	36
Çizelge 3.3. Sitotoksisite için LC ₅₀ değerleri (Plewa vd., 2010; 2011).....	47
Çizelge 4.1. İVA çözeltilerinde farklı klor toplam organik madde oranı için Trihalometan (THM), haloasetik asit (HAA) ve AOX verimleri .	54
Çizelge 4.2. İVA çözeltilerinde farklı klor toplam organik madde oranı için AOX ve UAOX verimleri	59
Çizelge 4.3. 7,5 pH, 27 °C sıcaklık ve 120 saat bekleme süresinde İVA çözeltileri için THM ve HAA'nın AOX'a oranı	61
Çizelge 4.4. 7,5 pH, 5 mg/L TOK konsantrasyonu ve 120 saat bekleme süresinde İVA çözeltileri için THM ve HAA'nın AOX'a oranı	73
Çizelge 4.5. Kaynak sularının fiziko kimyasal özellikleri.....	77
Çizelge 4.6. İki sentetik havuz suyundaki THM ve HAA oluşumu	79
Çizelge 4.7. THM ve HAA'nın AOX katkısı ve bilinmeyen DYÜ miktarı.....	83
Çizelge 4.8. 7,5 pH, 27 °C sıcaklık ve 120 saat bekleme süresinde sentetik havuz suları için THM ve HAA'nın AOX'a oranı.....	88
Çizelge 4.9. 7,5 pH, 27 °C ve 120 saat temas süresi için kaynak suyundaki THM ve HAA konsantrasyonları.....	94
Çizelge 4.10. 7,5 pH, 27 °C sıcaklık ve 120 saat temas süresi için kaynak sularındaki THM ve HAA konsantrasyonları.....	98

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

A-DYÜ	Azotlu dezenfeksiyon yan ürünler
AOX	Adsorblanabilen Organik Halojenler
BAA	Bromoasetik asit
BAN	Bromoasetonitril
BCAA	Bromokloroasetik asit
BCAN	Bromokloroasetonitril
BCNM	Bromokloronitrometan
BDCAA	Bromodikloroasetik asit
BDCNM	Bromodikloronitrometan
BDCM	Bromodiklorometan (CHCl ₂ Br)
BF	Bromoform (CHBr ₃)
İVA	İnsan Vücut Atığı
BNM	Bromonitrometan
BP	Bromopikrin
Br ⁻	Bromür iyonu
CAA	Kloroasetik asit
CAN	Kloroasetonitril
CDBAA	Klorodibromoasetik asit
CF	Kloroform (CHCl ₃)
Cl ₂	Klor
CNM	Kloronitrometan
CP	Kloropikrin
ÇOA	Çözünmüş organik azot
ÇOK	Çözünmüş organik karbon
DBAA	Dibromoasetik asit
DBCM	Dibromoklorometan (CHClBr ₂)
DBCNM	Dibromokloronitrometan
DBNM	Dibromonitrometan
DCAA	Dikloroasetik asit
DCAN	Dikloroasetonitril
DCBM	Diklorobromometan
DCNM	Dikloronitrometan
Di-HAA	İki halojenli asetik asit
DOM	Doğal organik madde
DYÜ	Dezenfeksiyon yan ürünü
FRC	Free Residual Chlorine (bakiye klor konsantrasyonu)
HAA	Haloasetik asit
HAN	Haloasetonitril
HNM	Halonitrometan
IAN	İyotlu asetonitril
K-DYÜ	Karbonlu dezenfeksiyon yan ürünü
Mono-HAA	Bir halojenli asetik asit
NH ₂ Cl	Kloramin
O ₃	Ozon
OP	Oluşum potansiyeli
SUVA	Spesifik ultraviyole absorbanı
TBAA	Tribromoasetik asit
TCAA	Trikloroasetik asit

TCAN	Trikloroasetonitril
TCNM	Trikloronitrometan
THM	Trihalometan
TOK	Toplam organik karbon
TOX	Toplam organik halojen
Tri-HAA	Üç halojenli asetik asit
UV	Ultraviyole
USEPA	Birleşik Devletler Çevre Koruma Ajansı



1. GİRİŞ

1.1. Motivasyon

Yüzme her yaştan bireylere uygun olması nedeniyle günümüzde dünyanın her yerinde en popüler aktivitelerden biri olarak düşünülmektedir. Yüzme sadece boş zamanları değerlendirmede değil aynı zamanda sağlık açısından da faydalı bir spordur (Chowdhury vd., 2014). Ayrıca yüzeysel sulardan farklı olarak yıl boyunca kapalı ve açık yüzme havuzlarında yüzme olanağı da bulunmaktadır. Her yıl yüzbinlerce yüzücü halka açık yüzme havuzlarına katılım sağlamaktadır. Örnek olarak ABD’de her yıl 368 milyondan fazla insan yaklaşık 250,000 halka açık yüzme havuzunu ziyaret etmektedir. Almanya’da ise her yıl 300 milyona yakın insan yüzme havuzlarına katılım sağlamaktadır. Birleşik Krallık’ta yetişkinlerin yaklaşık %36’sı (>15 yaş) en az haftada bir kez yüzme havuzlarını ziyaret etmektedir.

Yüzme havuzları; özel havuzlar, halka açık havuzlar, yarışma havuzları, egzersiz havuzları, jakuziler ve spalar olmak üzere farklı şekillerde sınıflandırılmaktadır. Özel havuzlar sadece birkaç kişi için özel konutlarda inşa edilirken, halka açık havuzlar kapalı ve açık havuzlar olacak şekilde genel halk için tasarlanmaktadır. Özel havuzlar ile karşılaştırıldığında halka açık havuzlara daha farklı tipte kullanıcılar katılmaktadır. Bu durum halka açık havuzlarda arıtım teknikleri ve su kalite standartları için daha büyük bir sorumluluk anlamına gelmektedir. Ayrıca, jakuziler ve spalar rahatlama ve terapi için kullanılan yüksek sıcaklığa sahip suların bulunduğu havuzlardır.

Yüzme havuz suları farklı tip kirleticilerin maruziyeti açısından içme sularından farklı kompozisyona sahiptir. Yüzme havuzlarında bulunabilecek kirleticiler hem doldurma suyu olarak kullanılan içme suyu kaynaklarından gelen maddeler hem de idrar, ter, tükürük ve saç gibi yüzme aktivitesi sırasında yüzücülerden salınan insan vücut atıklarından oluşmaktadır. Bunların dışında yüzücüler tarafından havuz suyu girdisi olabilecek diğer atıklar ise güneş kremleri, şampuanlar, saç kremleri gibi kişisel bakım ürünleri kullanımından kaynaklanmaktadır. Tüm bu girdiler dikkate

alındığında havuz suyunun karışık yapısı yüzücülerin maruz kalma süresi ve sıklığına bağlı olarak kimyasal ve biyolojik sağlık riskleri oluşturmaktadır. Yüzme havuzlarının kalitesini korumak amacıyla, havuz sularına içme suyu arıtımı gibi arıtım yapılması gerekmektedir. Havuz suları arıtım prosesleri, ilk olarak mikroorganizmalar ve kimyasal maddelere karşı bariyer görevi yapmak için flokülasyon ve filtrasyondan oluşur ve akabinde kirletici seviyesini kontrol etmek için aktif karbon adsorpsiyonuna tabi tutulur. Normal olarak havuz suları temiz su girişi olmaksızın uzun bir süre için devir daim ettirilir. Sonuç olarak, arıtma prosesinde verimli bir şekilde uzaklaştırılmayan maddeler havuz sularında birikebilir. Dezenfeksiyon, mikroorganizmalar için ikinci engeldir ve su kalitesinin geliştirilmesi için oldukça önemlidir. Alman Standartları Enstitüsü (DIN) 19643'e göre kullanılan dezenfektan, indikatör mikroorganizma olan *Pseudomonas Aeruginosa*'yı 30 saniye içinde %99.99 oranında giderme potansiyeline sahip olmalıdır. Dezenfeksiyon genellikle klor bazlı kimyasallarla elde edilir ve klor sularda olduğunda hipokloröz asit oluşturur, bu da hidrojen ve hipoklorit iyonlarına ayrışır. Hipokloröz asit, hipoklorit iyonu ve sulu klor konsantrasyonlarının toplamı serbest klor olarak adlandırılır. Buna karşılık serbest klor, havuz sularında bulunan ve kasıtsız olarak oluşan dezenfeksiyon yan ürünlerinin (DYÜ) oluşumuna katkı sağlayan bileşenlerle daha fazla reaksiyona girebilir. 1970'li yılların başında içme sularında trihalometanların (THM) ilk keşfinden bu yana, DYÜ konusunda önemli miktarda araştırma yapılmıştır ve bugüne kadar dezenfekte edilmiş sularda 700'den fazla DYÜ türü tespit edilmiştir (Richardson vd., 2007). DYÜ'lerin türleri ve konsantrasyonları, kullanılan dezenfektanın türü ve miktarı, suların özellikleri ve kullanıcı hijyeni dahil olmak üzere çeşitli faktörlere bağlıdır (Zwiener vd., 2007). Havuz suları genellikle yüksek oranda klor bozulmasına yol açan yüksek sıcaklığa sahiptir. Klor ihtiyacını karşılamak için, havuz sularında serbest bakiye sağlanması adına nispeten daha yüksek dozlarda klor kullanılır (Richardson vd., 2010; Weisel vd., 2009). Yüksek serbest bakiye klor (FRC), yüksek sıcaklık, organik yükler ve su sirkülasyonu yüzme havuzundaki DYÜ oluşumunu etkileyebilir. Bu nedenle, havuz sularının kaynak musluk sularına göre daha fazla toksik olması şaşırtıcı değildir (Liviak vd., 2010). Bazı çalışmalar, DYÜ'lerin maruziyeti ile mesane kanseri, kolorektal kanser ve istenmeyen

doğum sonuçları dahil olmak üzere insan sağlığı üzerindeki olumsuz etkileri arasında artan bir ilişki olduğunu ileri sürmüştür (Villanueva vd., 2007; Jeong vd., 2016).

Bugüne kadar, THM'ler ve haloasetik asitler (HAA'lar) yüzme havuzlarında tanımlanan en yaygın DYÜ'leri temsil etmektedir. Dezenfekte havuz sularında bulunan diğer DYÜ sınıfları arasında haloasetonitriller, haloasetamidler, haloaldehitler, haloketonlar, halonitrometanlar, halobenzokinonlar ve nitrozaminler bulunur (Krasner vd., 2006; Richardson vd., 2007, 2008; Plewa vd., 2010, Plewa vd., 2011; Bond vd., 2015; Liew vd., 2016). Sayıca fazla olmasına rağmen, yeni tanımlanan DYÜ'ler tipik olarak THM'ler ve HAA'lardan çok daha düşük konsantrasyonlarda bulunurlar (Richardson vd., 2007). Bununla birlikte, bu diğer DYÜ türünün, in vitro ve in vivo çalışmaları kullanılarak daha fazla sitotoksik ve genotoksik oldukları tespit edilmiştir.

Suda bulunan çok farklı DYÜ' türleri olması nedeniyle, tek bir yöntemle aynı anda tüm türler ölçülemez. Ancak bu ihtiyaca karşılık verebilme adına absorplanabilir organik halojenlerin (AOX) ölçümü toplam DYÜ oluşumu hakkında fikir verebilir. AOX, sularda organik olarak bağlı klor, brom ve iyot miktarını yansıtmak için kullanılabilir. Başka bir deyişle, AOX toplam halojenli DYÜ'ler için bir gösterge parametre olarak kullanılır. Bu nedenle, havuz sularındaki AOX, oluşan DYÜ'lerin geniş moleküler ağırlıklarına bağlı olarak organik halojenli DYÜ oluşumunun bir ölçüsünü sağlar. İçme sularındaki AOX miktarının değerlendirilmesi amacıyla birçok çalışma yapılmıştır (Reckhow ve Singer, 1990; Hua ve Reckhow, 2007). Ancak, havuz sularında organik yüklerin ve işletme faktörlerinin AOX oluşumuna nasıl katkıda bulunduğu dair sistematik bir anlayış hala tam olarak bilinmemektedir. Bu nedenle, bu tezin ana amacı, havuz sularında bilinen ve bilinmeyen DYÜ oluşumunu etkileyen faktörlerin oluşumu ve kontrolü ile ilgili bilgi boşluğunu azaltmaktır. Bu çalışmanın amaçları aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir:

1. İnsan vücut artıklarının kapalı yüzme havuzlarındaki DYÜ oluşumuna katkısı.

Hipotez: Yüzme havuzlarındaki DYÜ oluşumunun, yüzücülerden kaynaklı yüksek organik madde girişi yanı sıra, dezenfektanların sürekli eklenmesi nedeniyle artmakta olduğu iyi bilinmektedir. Böylece, yüzme havuzlarında daha fazla dezenfektanla reaksiyona girecek daha fazla insan vücut-kaynaklı organikler bulunacaktır. Bununla birlikte, yüzme havuzu ortamında DYÜ oluşumu hakkında hala çok şey bilinmemektedir. Bu nedenle, daha fazla organik maddenin havuz sularında bilinen ve bilinmeyen DYÜ oluşumu için artışa yol açabileceği varsayılmıştır.

2. Havuzlardaki sıcaklık artışının DYÜ oluşumuna katkısı.

Hipotez: Havuzlarda sıcaklığın artırılması herhangi bir egzersiz hareketi yapmaya gerek kalmadan terlemenin artmasına neden olacaktır (Keuten vd., 2009). Bu nedenle sıcaklığı artırılmış havuz sularında DYÜ oluşumu için daha fazla organik madde girdisi gereklidir.

3. Doldurma sularının havuz sularında DYÜ oluşumu üzerindeki özellikleri ve etkileri

Hipotez: Yüzme havuzlarında DYÜ'lerin oluşumunu etkileyen başlıca faktörlerden bir diğeri ise doldurma sularıdır. Doldurma suları genellikle DYÜ'leri oluşturmak için dezenfektanlarla reaksiyona giren doğal organik madde (DOM) içermektedir. Bilindiği gibi doldurma sularında bulunan DOM'un kaynağından havuza girmeden önce azaltılması daha kolaydır. Bundan dolayı daha az DOM içeren doldurma suyu kaynağının kullanılması, havuz suyundaki bilinen ve bilinmeyen DYÜ'lerin oluşumunu azaltacaktır.

4. Doldurma sularının özellikleri ve sıcaklığın DYÜ oluşumu üzerindeki etkileri.

Hipotez: Havuzların sıcaklığı genellikle kullanıma bağlı olarak kontrol edilmektedir. Örneğin, yarışma havuzları için daha düşük sıcaklıklar (26-28°C) kullanılırken serbest ve çocuk havuzları için daha yüksek sıcaklıklar (30-40°C) kullanılmaktadır. Bir çalışmada sıcaklık ile yüzme havuzlarındaki DYÜ oluşumu arasındaki ilişki incelenmiştir (Kanan ve Karanfil, 2011).

Bununla birlikte, farklı türdeki doldurma suları ve İVA karışımı ile DYÜ oluşumunu sıcaklık açısından inceleyen çok fazla çalışma bulunmamaktadır. Bu nedenle, doldurma suyu kaynağının değiştirilmesi havuz sularında yüksek sıcaklıkta bilinen ve bilinmeyen DYÜ'lerin oluşumunu azaltacağı varsayılmıştır.

5. Havuz sularında farklı işletim koşulları altında DYÜ oluşumunun kontrolü

Hipotez: Dezenfeksiyon koşullarının, pH ve dezenfektan dozunun yüzme havuzundaki DYÜ oluşumu üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu iyi bilinmektedir. Bu nedenle yüzme havuzlarında bu koşullar altında bilinen ve bilinmeyen DYÜ oluşumunun ne olduğunu anlamak, seviyelerini azaltmak ve böylece yüzme havuzu su kalitesini arttırmak için önleyici tedbirler gerekmektedir.

1.2. Araştırma Yaklaşımı

Bu bölümün amacı, herhangi bir metodolojik ayrıntıya girmeden bu tezde kullanılan deney matrisini anlamak için okuyucuya şematik olarak rehberlik yapmaktır. Bu tez çalışmasında, Çizelge 1.1'de sunulan 5 farklı görev planlanmış ve sunulmuştur.

Çizelge 1.1. Tez kapsamında sunulan görev tanımlamaları ve çalışma paketleri

Bölüm No	Hedef	İş Paketi
1	İnsan vücut artıklarının kapalı yüzme havuzlarındaki DYÜ oluşumuna katkısı.	<ul style="list-style-type: none">• Farklı TOK konsantrasyonlarına sahip İVA çözeltilisinden gelen bilinen DYÜ'lerin oluşum kinetiklerinin belirlenmesi• Farklı TOK konsantrasyonlarına sahip İVA çözeltilisinden gelen bilinmeyen DYÜ'lerin oluşum kinetiklerinin belirlenmesi• UAOX/AOX oranının belirlenmesi• DYÜ toksisitesinin tahmini
2	İnsan vücut artıklarının serbest ve çocuk havuzlarındaki DYÜ oluşumuna katkısı.	<ul style="list-style-type: none">• Farklı sıcaklıklara sahip İVA çözeltilisinden gelen bilinen DYÜ'lerin oluşum kinetiklerinin belirlenmesi• Farklı sıcaklıklara sahip İVA çözeltilisinden gelen bilinmeyen DYÜ'lerin oluşum kinetiklerinin belirlenmesi• UAOX/AOX oranının belirlenmesi• DYÜ toksisitesinin tahmini
3	Doldurma sularının özellikleri ve kapalı havuz sularındaki dezenfeksiyon yan ürün oluşumuna etkisi.	<ul style="list-style-type: none">• Farklı DOM konsantrasyonuna sahip doldurma sularından gelen bilinen DYÜ'lerin oluşum kinetiklerinin belirlenmesi• Farklı DOM konsantrasyonuna sahip doldurma sularından gelen bilinmeyen DYÜ'lerin oluşum kinetiklerinin belirlenmesi• UAOX/AOX oranının belirlenmesi• DYÜ toksisitesinin tahmini

Çizelge 1.1. Tez kapsamında sunulan görev tanımlamaları ve çalışma paketleri (Devam)

4	Doldurma sularının özellikleri ve sıcaklığın DYÜ oluşumu üzerindeki etkileri.	<ul style="list-style-type: none">• Farklı sıcaklık seviyelerine bağlı olarak farklı DOM konsantrasyonuna sahip doldurma sularından gelen bilinen DYÜ'lerin oluşum kinetiklerinin belirlenmesi• Farklı sıcaklık seviyelerine bağlı olarak farklı DOM konsantrasyonuna sahip doldurma sularından gelen bilinmeyen DYÜ'lerin oluşum kinetiklerinin belirlenmesi• UAOX/AOX oranının belirlenmesi• DYÜ toksisitesinin tahmini
5	Yüzme havuzlarında farklı işletme koşullarında dezenfeksiyon yan ürünlerin oluşumu ile ilgili kontroller.	<ul style="list-style-type: none">• Bilinen DYÜ'lerin oluşumu üzerinde pH etkisinin belirlenmesi• Bilinmeyen DYÜ'lerin oluşumu üzerinde pH etkisinin belirlenmesi• Bilinen DYÜ'lerin oluşumu üzerinde klor dozu etkisinin belirlenmesi• Bilinmeyen DYÜ'lerin oluşumu üzerinde klor dozu etkisinin belirlenmesi• DYÜ toksisitesinin tahmini

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Bu bölüm yüzme havuzlarının alt yapı bilgisi ve daha sonra havuzların dezenfekte edilmesine genel bakış sağlayacaktır. Ardından mevcut DYÜ oluşum bilgisi, DYÜ'leri etkileyen faktörler ve yüzme havuzlarındaki DYÜ oluşum öncülleri tartışılacaktır. Son olarak yüzme havuzlarındaki DYÜ'lerle ilgili toksisite çalışmaları ve sağlık etkileri incelenecektir.

2.1. Yüzme Havuzları

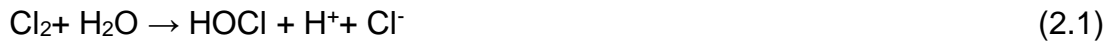
İçme sularıyla karşılaştırıldığında, yüzme havuzu sularının kendine özgü özellikleri vardır: (1) içme su kaynakları için ana DYÜ öncüsü DOM iken yüzme havuzları için organik DYÜ öncülleri; ter, idrar, tükürük, saç kremi, şampuan gibi insan vücut artıkları ve doldurma sularından gelen DOM olabilir (Lee vd., 2009; Kim vd., 2002); (2) havuz suları çözünmüş organik karbon, çözünmüş organik azot ve yüzücülerden gelen mikroorganizmaları içerir; (3) havuz suları genellikle içme sularına göre daha yüksek sıcaklığa sahiptir, bu da daha fazla dezenfektan bozulmasına yol açar ve bu nedenle yüzme havuzlarında daha yüksek dozlarda dezenfektan kullanılır (Richardson vd., 2010; Weisel vd., 2009); ve (4) sirkülasyon sistemi ile havuz suyunun tüm hacmi, devir süresi olarak adlandırılan belirli bir süre boyunca arıtma sisteminde döndürülür. Bu nedenle, yüzücüler arasında su kaynaklı hastalıkların yayılmasını önlemek için sürekli ve etkili bir dezenfeksiyon yapılması önemlidir. Ancak dezenfektanlar (genellikle klor), yüzücülerden gelen çok sayıda organik bileşik ile tepkimeye girer ve yüzme havuzlarında yüksek konsantrasyonda istenmeyen DYÜ'leri oluştururlar (Beech vd., 1980).

2.2. Yüzme Havuz Sularının Dezenfeksiyonu

19. yüzyıl boyunca ve 20. yüzyılın başlarında su kaynaklı hastalıkların (kolera, tifo, dizanteri vd.) oluşumu tüm dünyada yaygındır. Bu nedenle, içme sularının mikrobiyolojik güvenliğini koruyarak su kaynaklı hastalıkları azaltmak oldukça zordu. O döneme ait uzmanlar bu tür su kaynaklı hastalıkları en aza indirmek için çeşitli su arıtma metotları (yavaş kum

filtrasyonu, kaynatma vd.) geliştirmişlerdir. Bu uygulamalar salgın hastalıkları önemli ölçüde azaltmada başarılı olsa da (örneğin, 1892'de Almanya'da yavaş kum filtrasyonu kolera salgınını önlemiştir), bu arıtma metotları su kaynaklı hastalıkların tamamen önlenmesi için yeterli değildir. Sonraki dönemlerde gerçekteşen birçok bilimsel gelişmeyle birlikte 20. yüzyılın başında modern içme suyu dezenfeksiyonu başlamıştır. 1902'de klor, ilk olarak Belçika'da içme suyu temini için dezenfektan olarak kullanılmıştır. O zamandan beri klorlama; ucuz, kolay ve yüksek oksitleyici potansiyele sahip olması nedeniyle kentsel sular için etkili bir dezenfeksiyon yaklaşımı olarak bilinmektedir ve çeşitli yollarla farklı şekillerde kullanılabilir (Chlorine Chemistry Council, 2003; USEPA, 2006).

İçme sularının arıtımında olduğu gibi yüzme havuz suları da yüzücüler arasında su kaynaklı hastalıkları önlemek için kum filtrasyonu, flokülasyon ve etkili bir dezenfeksiyon işlemi dahil olmak üzere aynı yöntemlerle arıtılmaktadır. Bu nedenle havuz suları için dezenfeksiyon zorunludur ve klorlama en yaygın uygulanan dezenfeksiyon yaklaşımıdır. Klor yüzme havuzlarına farklı şekillerde ilave edilebilir. Genellikle yüzme havuzlarının klorlanması için kullanılan üç klor türü vardır. Bunlar sıvı formdaki sodyum hipoklorit (NaOCl), klor gazı (Cl₂(g)) ve katı formdaki kalsiyum hipoklorittir (Ca(OCl)₂). Dozlanan klor formundan bağımsız olarak, klor su ile reaksiyona girecek ve dezenfeksiyon için aktif bileşenler olarak hipokloröz asit (HOCl) ve hipoklorit (OCl⁻) üretecektir (Denklem 2.1 ve 2.4). Hipokloröz asit ve hipoklorit karışımı serbest mevcut klor olarak kabul edilmektedir. HOCl ve OCl⁻ arasındaki denge pH ve sıcaklığa bağlıdır.



Serbest ve çocuk havuzlarında sıcaklık genellikle yüksek (30-40°C) iken, eğitim havuzları ve yarışma havuzlarında sıcaklık daha düşük (27-29°C) seviyelerdedir. Havuzlardaki serbest bakiye klor konsantrasyonu ülkeler

bazından yönetmelikler arasında farklılık göstermektedir. Klor düzeyi, su arıtma sistemine (havuzun yaşı ve havuzun ne kadar iyi çalıştırıldığı gibi) ve havuz sularının pH seviyesine bağlıdır. Klor, hipokloröz asit (HOCl) ve hipoklorit iyonu (OCl⁻) (White, 1992) arasında pH ve sıcaklığa bağlı olarak bir denge göstermektedir; bu da pH 7,5'de %50 HOCl ve %50 OCl⁻ olduğu anlamına gelmektedir. HOCl, klorun dezenfeksiyon etkisinden sorumlu ana aktif türdür (White, 1992). Bu nedenle, bazı DYÜ'lerin oluşumunu sınırlamanın bir yolu, klor konsantrasyonu ve havuz suyu pH'ını azaltmak olabilir, böylece HOCl konsantrasyonu ve dezenfeksiyon verimliliği korunur.

Klor suya eklendiğinde organik (DOM ve insan vücut atıkları) ve inorganik (bromür, klorür ve iyodür) bileşenler ile hızla reaksiyona girer. Oksidasyon, katılma, ayrılma veya yer değiştirme reaksiyonları klor ve organik-inorganik su bileşenleri arasında klorlama sonucunda ortaya çıkan tepkime türleridir (Lahl vd., 1981).

Klor bazlı dezenfeksiyon hala dünya çapında yüzme havuzu dezenfeksiyonu için en çok kullanılan teknik olmasına rağmen, DYÜ oluşumu konusunda artan farkındalık ile havuz sularının güvenliği için endişe kaynağı olmuştur. Bu nedenle yüzme havuzlarındaki DYÜ'lerin oluşumu en aza indirilmeli, yüzmenin olumlu yönlerini korumak ve yüzme ile ilişkili hastalıkları önlemek için elverişli dezenfeksiyon işlemi sürdürülmelidir (Lee vd., 2009).

2.3. Dezenfeksiyon Yan Ürünler (DYÜ)

Yukarıda belirtildiği gibi, yüzme havuzlarında biriken organik bileşikler, çok çeşitli DYÜ'lerin oluşumu için serbest klor ile reaksiyona girer (Lee vd., 2009; Beech vd., 1980). Yüzme havuzlarında 100'den fazla DYÜ türü tespit edilmiştir (Daiber vd., 2016; Richardson vd., 2010). Daiber vd. (2016) kaynakta, kaynaktan çıkıp havuza girmeden hemen önceki son noktada, muslukta, havuz suyunda olacak şekilde her aşamada su mutajenitesini ve DYÜ oluşumunu inceleyerek, kaynaktan havuza kadar su kalitesini izleyen ilk araştırmayı gerçekleştirmiştir. DYÜ'lerin ortalama toplam molar konsantrasyonları göz önüne alındığında, doldurma ve havuz suları arasında

%610'luk bir artış gözlenirken, doldurma ve havuz suları arasında %900'lük bir artış gözlenmiştir. Sıcaklığı yüksek havuzlar yaklaşık %140 daha fazla DYÜ içermektedir.

2.3.1. Trihalometanlar

Yüzme havuzlarında, THM'ler normal olarak klorlu ve bromlu formları içerir: kloroform, diklorobromometan, dibromoklorometan ve bromoform. Beech vd. (1980) tarafından gerçekleştirilen yüzme havuzlarındaki ilk raporlardan beri THM'ler dünyadaki yüzme havuzlarında yaygın olarak ölçülmüştür (Aggazzotti vd., 1990; Chu ve Nieuwenhuijsen, 2002). Yüzme havuzlarında oluşma baskın THM türü kloroformdur (Judd ve Jeffrey, 1995). Yapılan bir çalışmada kloroform, toplam THM'lerin (CHCl_3 , CHCl_2Br , CHClBr_2 ve CHBr_3) yaklaşık %97'sini oluşturmuştur (Simard vd., 2013). İçme suları ile karşılaştırıldığında, THM'ler klorlu yüzme havuzlarında çok daha yüksek konsantrasyonlarda bulunmuştur (Chu ve Nieuwenhuijsen, 2002; Erdinger vd., 2004). Adsorplanabilir organik halojen (AOX) yöntemi ile belirlenen toplam organik halojenlerin %5-10'unu THM'ler temsil etmiştir (Beech vd., 1980; Erdinger vd., 2004; Fantuzzi vd., 2001; Lee vd., 2009; Simard vd., 2013; Weaver vd., 2009). THM'ler havuzlarda kimyasal olarak kararlı olma eğilimindedir, fakat sudan havaya transfer edilebilen uçucu halojen hidrokarbonlardır. THM'i oluşturan türlerin özellikleri Çizelge2.1.'de verilmektedir.

Çizelge 2.1. Ölçülen THM türleri

Trihalometanlar (THM)	Kimyasal Formülleri (Kapalı)	Molekül ağırlığı (gr/mol)	Yoğunluk (gr/cm ³)	Kaynama noktası (°C)
Triklorometan (CF)	CHCl ₃	119,4	1,48	61,2
Bromodiklorometan (BDCM)	CHBrCl ₂	208,28	2,451	119-120
Dibromoklorometan (DBCM)	CHBr ₂ Cl	163,8	1,9	90
Tribromometan (BF)	CHBr ₃	252,7	2,89	149-152

2.3.2. HAA

Haloasetik asitler (HAA); monokloroasetik asit (MCAA), monobromoasetik asit (MBAA), dikloroasetik asit (DCAA), dibromoasetik asit (DBAA), bromokloroasetik asit (BCAA), trikloroasetik asit (TCAA), bromodikloroasetik asit (BDCAA), dibromokloroasetik asit (DBCAA) ve tribromoasetik asit (TBAA) olacak şekilde 9 farklı bileşeni içermektedir. HAA'ler, havuzlarının çoğunda dikloroasetik asit (DCAA) ve trikloroasetik asit (TCAA) ile en baskın DYÜ'ler (AOX yöntemi ile belirlenen toplam organik halojenlerin %25-30'u) olarak tespit edilmiştir (Cardador ve Gallego, 2011; Lee vd., 2010; Sá vd., 2012; Wang vd., 2014; Yeh vd., 2014). Simard vd., (2013) Kanada'daki 39 açık ve 15 kapalı halka açık havuzu analiz etmiş ve açık yüzme havuzlarında HAA konsantrasyonunun kapalı havuzlara göre daha yüksek olduğunu bulmuştur. Bromür açısından zengin sulara, klorlu HAA'lar bromlu türlere dönüşmektedir ve tribromoasetik asit (TBAA), klorodibromoasetik asit (CDBAA) ve diklorobromoasetik asit (DCBAA) çoğunlukla bulunur (Parinet vd., 2012; Manasfi vd., 2016). Havuz sularında bildirilen HAA konsantrasyonları her zaman THM'lerden daha yüksektir. Bu, kısmen HAA'lere kıyasla THM'lerin daha yüksek uçuculuğu ile açıklanabilir. Ek olarak, organik yüklerin THM'den daha yüksek HAA oluşum potansiyeli sergilemesi ve HAA'lerin klor ve pH değişimine karşı kararlılığı, HAA'lerin sulardaki birikimini destekleme eğilimindedir (Kanan ve Karanfil, 2011; Lakind vd., 2010).

Trikloroasetik asit (TCAA) ve tribromoasetik asidin (TBAA) dekarboksilasyonu 1930'larda araştırılmıştır, bu nedenle bu süreç, çevrede trihaloasetik asitlerin (THAA) parçalanması için potansiyel olarak önemli bir yol gibi görülmektedir. Leavens vd. (2007) doğal sulara uzun yaşam sürelerini savunmuştur. Tri ikameli asitler, 15°C'de ve TBAA ve TCAA için sırasıyla 103 gün ve 46 yıl boyunca yarı-ömürlü (ekstrapolasyonlu) dekarboksilasyona uğrarlar. Mono ve di-ikameli haloasetik asitler, sırasıyla monobromo- (MBAA), dibromo- (DBAA), monokloro- (MCAA) ve dikloro- (DCAA) asetik asitler için 15 °C'de 2, 12, 15 ve 68 yıllık yarı ömürlü hidroliz ile parçalanmaktadır. Prosesten bağımsız olarak termal bozulmanın haloasetik asitlerin üzerindeki genel dengesi, sırasıyla: DCAA> DBAA>

MCAA> BCAA> MBAA> TCAA> TBAA'dır. Tüm HAA türlerinin özellikleri Çizelge 2.2'de gösterilmektedir.



Çizelge 2.2 Ölçülen HAA türleri

Haloasetik Asitler (HAA)	Kimyasal Formülleri (Kapalı)	Molekül ağırlığı (gr/mol)	Yoğunluk (gr/cm ³)	Kaynama noktası (°C)
Kloroasetik asit (CAA)	C ₂ H ₃ ClO ₂	94,5	1,58	189,3
Dikloroasetik asit (DCAA)	C ₂ H ₂ Cl ₂ O ₂	128,94	1,56	194
Trikloroasetik asit (TCAA)	C ₂ HCl ₃ O	163,39	1,63	197
Bromoasetik asit (BAA)	C ₂ H ₃ BrO ₂	138,95	1,93	206-208
Dibromoasetik asit (DBAA)	C ₂ H ₂ Br ₂ O ₂	173,39	1,98	210-212
Tribromoasetik asit (TBAA)	C ₂ HBr ₃ O ₂	207,84	2,25	200,7
Bromokloroasetik asit (BCAA)	C ₂ H ₂ BrClO ₂	217,844	1,56	128-130
Bromodikloroasetik asit (BDCAA)	C ₂ HBrCl ₂ O ₂	252,29	2,68	217,7
Klorodibromoasetik asit (CDBAA)	C ₂ HBr ₂ ClO ₂	296,74	3,09	245

2.3.3. Toplam organik halojenler

Toplam organik halojenler (TOX) zaman zaman absorplanabilir organik halojen (AOX) olarak adlandırılır ve organik olarak bağı halojenlerin toplam miktarı için genel bir göstergedir. Bu halojenler bir molekülde en az bir tane halojen içeren birçok bileşik grubunu kapsamaktadır. AOX, farklı yapılara ve toksikolojik profillere sahip kimyasallar içerir. Yüzme havuz sularında, birçok DYÜ'nün yapıları bilinmemektedir ve bu nedenle, tüm DYÜ'ler ayrı ayrı tanımlanamazlar. Bununla birlikte AOX, bir su numunesindeki tüm halojene organik bileşiklerin bir ölçüsü olarak kullanılabilir. Halojenin toplam ölçümü olarak, AOX bir klorürün eşdeğer konsantrasyonu olarak rapor edilmiştir (Kristiana vd., 2015). Ayrıca, DOM'a dâhil edilmiş olan klor, brom ve iyotun sırasıyla toplam organik klor (AOCl), toplam organik brom (AOBr) ve toplam organik iyot (AOI) olarak bilinen bireysel ölçümü de gerçekleştirilebilir. AOCl, AOBr ve AOI sırasıyla klorür, bromür ve iyodür konsantrasyonları olarak bildirilmiştir. Yaygın olarak ölçülen DYÜ'ler olan THM'ler ve HAA'ler, havuz sularında AOX'un %20 ila %40'ını oluşturmaktadır. HAN, CH, HK ve CP dahil olmak üzere diğer DYÜ'ler, AOX'in %25'ini oluşturmaktadır (Manasfi vd., 2016). Kalan tanımlanamayan kısım (bilinmeyen AOX) ise günümüzde mevcut olan analitik araçlarla belirlenemeyen, su matrisinden veya yüksek moleküler ağırlıklı bileşiklerden çıkarılması zor olan yüksek oranda polar bileşikler içermektedir.

2.4. DYÜ Oluşumunu Etkileyen Faktörler

Yüzme havuzu işletimiyle benimsenen çeşitli yaklaşımlar, DYÜ'lerin oluşum türlerini etkileyebilir. Oluşumu etkileyebilecek temel faktörler arasında kaynak suları, yüzme havuzlarının türü, dezenfeksiyon/arıtma prosesi, sıcaklık, pH ve yüzücü oranı sayılabilir.

2.4.1. Sıcaklık

Yüzme havuzlarındaki bazı DYÜ gruplarının oluşumu, havuzların sıcaklığından etkilenmektedir. Genel olarak, yüksek sıcaklıktaki yüzme

havuzları daha yüksek seviyelerde THM ve HAA üretmektedir (Kanan, 2010; Hansen vd., 2012a). Yang vd., (2016) sıcaklığın 25°C'den 40°C'ye çıkarılmasıyla THM konsantrasyonlarının neredeyse iki katına çıktığını göstermişlerdir. Fakat yapılan bir başka çalışmada 40°C'de beklenen yüksek THM oluşumu gerçekleşmemiştir (Benoit ve Jackson, 1987). Bu durum, suların yüksek ısıya sahip ve çalkantılı olmasından dolayı THM'lerin uçuculuğuna katkıda bulunması ile ilişkilendirilebilir. Bir başka çalışmada ise ısıtma işlemi uygulanmış açık havuzlarda ısıtma işlemi uygulanmamış havuzlara kıyasla daha yüksek THM ve HAA seviyeleri rapor edilmiştir (Simard vd., 2013). Bununla birlikte, HAA'lerin artışı THM'lerin artışı kadar şiddetli gözlenmemiştir, bu durum muhtemelen HAA'lerin ilgili THM'lere termal dekarboksilasyonundan kaynaklanmaktadır (Leavens vd., 2007). Kanan ve Karanfil (2011), benzer şekilde yüksek sıcaklık ile HAA veriminden THM'e yüksek bir katkı bulmuşlardır. Ek olarak, DYÜ seviyelerinin daha yüksek sıcaklıklarda artması, kirletici maddelerin daha fazla salınmasından da kaynaklanabilir. Yüzme havuzlarındaki yüksek sıcaklıklar herhangi bir egzersiz yapmadan yüzücüden salınan ter tahribatının artmasına neden olmaktadır (Keuten vd., 2014). Böylece yüksek sıcaklıktaki yüzme havuzlarında ter kaynaklı organikler daha fazla olacak ve dezenfektanlar ile reaksiyona girecektir. Yüzme havuzlarındaki düşük sıcaklıklar, yüzücülerden sürekli olarak salınacak insan kaynaklı kirleticileri sınırlayacaktır (Keuten vd., 2014).

2.4.2. pH

Dezenfeksiyon verimliliğini sağlamak, kullanıcı konforunu sağlamak ve boru korozyonunu önlemek için havuz sularında uygun pH ayarı gereklidir. Havuz tiplerine veya dezenfektanlara bağlı olarak farklı ülkelerde pH değerleri çalışılmıştır. Örnek olarak, ABD, Kanada ve Avustralya'daki havuzlar için pH aralığı 7,2–7,8, Almanya'da 6,5–7,6, İspanya'da 6,8–8,0'dir. Çin'de ise 6,8–8,5 veya 6,0–9,0 arasında olacak şekilde pH seviyesi daha geniş aralıklardır. Genel olarak HOCl, OCl⁻'den daha etkili bir dezenfeksiyon türü olduğu için daha düşük pH seviyeleri tercih edilir. Yüzme havuzlarında DYÜ'lerin oluşumuna pH'nin etkisi birçok araştırmacı tarafından incelenmiştir.

Danimarka'da halka açık kapalı bir sıcak su havuzu üzerinde yapılan arařtırmada, 6,6 pH deęerinde DYÜ oluřumu pH 7,3 ile karřılařtırılmıřtır. Çalıřmada dūřuk pH seviyesinde THM, AOX ve kombine klor konsantrasyonlarında dūřuř gōzlenirken mikrobiyolojik kalite dūřuk pH'da korunmuřtur. Kanan, (2010) sentetik havuz suları kullanılarak farklı iřletim parametrelerinin THM'ler ve HAA'lerin oluřumu üzerindeki etkilerini incelemiřtir. Sonuçlar 6,0, 7,0 ve 8,0 pH seviyelerinde test edilen DYÜ'lerin oluřumunun, artan pH ile arttıęını gōstermiřtir. Bu çalıřmada pH seviyesi 8'den 6'ya dūřtūęünde THM ve HAA oluřumları yaklaşık olarak %40-60 oranında dūřmūřtur. Benzer bulgular, bir sıcak su havuzu üzerindeki mikro elek filtreden toplanan parçacıklar kullanılarak THM ve HAA oluřumunun azalan pH ile azaldıęını gōsteren bir bařka çalıřmada rapor edilmiřtir (Hansen vd., 2012b). Bařka çalıřmalarda ise yūzūcūlerden salınan organik bileřikleri simūle etmek için amino asitler ve organik bileřiklerden oluřan insan vūcut artıkları kullanılarak THM oluřumunun artan pH ile arttıęı bulunmuřtur (Hansen vd., 2012a, 2013a). Yūksek pH deęerinin, yūksek THM oluřumu ile sonuçlanan trihalopropanonlar, trihaloasetonitriller ve trihaloasetaldehitler gibi THM'lerin öncūllerinin hidrolizini arttırabildięi öne sūrūlmūřtur. Aksine, HAA'lerin oluřumu pH aralıęı üzerinde oldukça sabit kalmıřtır. HAA oluřumu deneysel çalıřmalardaki farklı organik maddelerden dolayı çeliřkili sonuçlar içerebilmektedir. İçme suyu çalıřmalarında, bazı alıřmalar HAA konsantrasyonunun azalan pH ile arttıęını bildirmiřtir (Cowman ve Singer, 1996) ancak farklı çalıřmalarda iki farklı tipte içme suyu için çeliřkili pH baęımlılıkları bulmuřlardır. Havuz suları ve içme suları çalıřmalarından elde edilen bulgulara dayanarak, HAA oluřumu üzerindeki pH etkisinin öncūl maddeye baęlı olduęu sonucuna varılabilir. Toksisite üzerindeki pH etkisini incelemek için Hansen vd. (2013b), havuz suyu genotoksisitesinin, pH 6,8-7,5 aralıęında iken yaklaşık olarak aynı seviyelerde olduęunu ve pH \leq 6,7 olduęunda ise arttıęını bildirmiřtir. Çalıřılan iki DYÜ sınıfı (THM ve HAA) arasında Hansen vd. (2012a), HAA oluřumunda yūzme havuzu sularının THM oluřumuna kıyasla daha fazla sitotoksisite ve genotoksisiteye daha fazla katkıda bulunduęunu bildirmiřtir.

2.4.3. Sirkülasyon döneminde işletme

Tüm havuz hacminin filtre ve arıtma tesisinden geçerek ve havuza geri dönmesi için geçen süre genellikle 2-8 saat arasında değişmektedir. Ancak yüzme havuzlarının tazelenme oranı çok daha uzundur. Bu durum, arıtma sırasında giderilemeyen kirletici maddelerin, özellikle de uçucu olmayan DYÜ'lerin birikmesine yol açabilir. Bu nedenle, DYÜ konsantrasyonlarını en aza indirmenin en etkili yolu, dezenfektanlarla reaksiyona girme şansı olmadan DYÜ öncüllerini azaltmak olabilir. Suların tazelenmesi, havuzdaki kirletici birikimi kontrol etmek için etkili bir araç olabilir. Ancak, bu stratejinin etkinliği, tazelenen suların DYÜ oluşumu potansiyeli ile sınırlı olacaktır.

2.4.4. Organik yüklenme/yüzücü yükü

Yüzme havuzlarındaki insan aktivitesi, geniş çapta DYÜ öncülleri sağlamaktadır. HOCl'nin insan tarafından salınan bileşenlerle birkaç DYÜ oluşturmak için reaksiyona girdiği bilinmektedir (Judd ve Black, 2000; Weaver vd., 2009; Li ve Blatchley, 2007; Weng vd., 2011; Blatchley ve Cheng, 2010). Yüzme havuzlarındaki bu sulu bileşenlerin oluşumuna yönelik birincil öncüllerin ter, idrar, hümitik maddeler, losyonlar, güneş kremleri, kozmetikler ve sabun kalıntıları yoluyla verildiğine inanılmaktadır (Kim vd., 2002). Kütle konsantrasyonu ile en çok görülen organik öncül bileşenleri; üre, amonyak, kreatin ve amino asitlerdir. Bu azaltılmış organik öncül bileşikleri ve serbest klor arasındaki reaksiyonların yüzme havuzlarında DYÜ oluşumuna katkıda bulunduğu bilinmektedir (Li ve Blatchley, 2007).

Yüzme havuzlarında DYÜ oluşumu yüzücülerden kaynaklanan organik yüklemelerle ilişkilendirilmiştir (Zwiener vd., 2007; Kanan ve Karanfil, 2011; Kim ve Han, 2011). Ulusal yüzme yarışı sırasında DYÜ seviyelerindeki değişikliklerin araştırılması, yarışma ortamında kloroform gibi bazı DYÜ'lerin arttığını bildirmiştir (Weng ve Blatchley, 2011). ABD'de 23 halka açık ve kapalı yüzme havuzunda yapılan bir araştırmada, toplam organik karbonun (TOK) 3-23,6 mg/L arasında olduğu bildirilmiştir. Sonuç olarak THM için 26-213 µg/L aralığında ve ortalama 80 µg/L bulunurken, HAA için ise bu durum

173-9005 µg/L arasında ortalama olarak 1541 µg/L olduğu gözlenmiştir. Bir başka çalışmada havuz sularında DYÜ'lerin oluşumu için farklı öncüllerin rolü araştırılmıştır (Kanan ve Karanfil, 2011). Musluk sularından gelen organik maddenin, yüzme havuzlarındaki HAA oluşum potansiyellerinden daha yüksek THM oluşum potansiyellerine katkıda bulunduğu gösterilmiştir. Aksine, aynı çalışmada, insan vücut artıklarından kaynaklanan organik madde, THM'lere kıyasla daha yüksek HAA oluşumu potansiyeline katkıda bulunmuştur.

2.5. Havuz Sularındaki Olası DYÜ Öncüleri

İçme sularında DYÜ'lerin oluşumu için yaygın olarak kabul edilen öncüller doğal organik maddelerdir (DOM). Fakat bu genellemenin yüzme havuzları için yapılması doğru değildir. Çünkü yüzme havuzlarında DOM'lar DYÜ oluşumuna katkı sağlıyor olsa bile, yüzücülerden salınan insan vücut artıkları (İVA) daha fazla DYÜ oluşumuna katkı sağlamaktadır. Bu nedenle havuzlardaki DYÜ öncülleri hem kaynak sularından gelen DOM'ları hem de yüzücülerden gelen İVA'ları içermesi nedeniyle daha karmaşık bir yapıya sahiptir.

2.5.1. Vücut Atıkları

Goshorn (1922), tarafından gerçekleştirilen çalışmada yüzme havuzu sularının yüzücüler tarafından kirlendiğini bildiren literatürdeki ilk çalışmadır. Bu çalışma yüzme havuzlarının üre, nitrat, nitrit ve serbest amonyak açısından insanlar tarafından sürekli organik madde girişi ile kirlendiğini göstermiştir. İnsan vücut artıkları havuz aktiviteleri sırasında yüzücülerden salınmaktadır. Bunlar, idrar ve ter olmak üzere kirleticilere ait iki ana kaynaktır. Judd ve Black (2000), gerçek havuz sularında metreküp havuz suyu başına yaklaşık olarak 200 ml ter ve 50 ml idrar içerdiğini savunmuştur. Diğer çalışmalarda yüzücü başına, idrar için 25-77,5 ml ve ter için ise 200-1000 ml salınım olduğu tahmin edilmiştir (De Laat vd., 2011). Yüzücülerden gelen ter ve idrar salınımına ait benzer seviyeler farklı çalışmalarda bildirilmiştir. Weng ve Blatchley III (2011)'e göre yüzücü başına 54,7–117 ve

823–1760 ml iken, Florentin vd. (2011)'ne göre ise bu durum yüzücü başına 20–80 ve 100–1000 mL'dir. Ter salınımı, özellikle yüksek sıcaklıklara sahip havuzlarda yoğun egzersiz sırasında idrar salınımına kıyasla çok daha fazladır. Ter salınım oranı Keuten vd. (2014) tarafından önceki yayınlardan özetlendiği gibi 0,04-0,91 L/m²/sa'dır. İnsan vücut artıklarındaki ana bileşikler üre, amino asitler, kreatin, sitrik asit ve amonyaktır (Judd ve Jeffrey, 1995; Florentin vd., 2011).

2.5.1.1. Üre

Üre, protein metabolizmasının en önemli azotlu son ürünüdür ve memelilerde idrar ve terin başlıca azotlu bileşenidir. Üre, idrar ve terdeki ana bileşendir ve ortalama konsantrasyonu idrar ve ter için sırasıyla 10.240 ve 680 mg/L'dir, bu da toplam azotun sırasıyla %84 ve %68'ini oluşturmaktadır (WHO, 2006). Yüzme havuz suları için üre birçok çalışmada izlenmiştir. Örneğin, Afifi ve Blatchley III (2015)'in yapmış olduğu çalışmada 0,01-0,11 mg/L, De Laat vd. (2011) tarafından gerçekleştirilmiş çalışmada 0,12-3,6 mg/L, Schmalz vd. (2011)'in çalışmasında 0,50-2,12 mg/L ve Schmalz vd. (2011) tarafından yapılan bir diğer çalışmada ise 0,01 ila 4,02 mg/L üre konsantrasyonu bildirilmiştir. Singapur havuzlarındaki araştırmalar ise, 0,23 ± 0,19 mg/L'lik bir üre konsantrasyonunu göstermektedir (Yang vd., 2016). Ulusal yüzme yarışı sırasında kapalı yüzme havuzundaki üre miktarı günlük olarak 72,4–155 µg/L artış göstermiştir. Bu artış miktarı, yüzücüler tarafından günde 0,56–1,20 gr üre veya 0,26-0,56 gr toplam azot salınımına eşittir (Weng ve Blatchley III, 2011). Farklı bir çalışmada, benzer şekilde yüzücü başına 0,8-1,5 gr üre salınımı bildirilmiştir (WHO, 2006). 30 dakikalık bir egzersiz sırasında yüzücü başına ortalama kirletici salınımı giderilemeyen (non-purgeable) organik karbon, toplam azot, üre ve amonyum için sırasıyla 250, 77,3, 37,1 ve 10,1 mg'dir (Keuten vd., 2014). Havuzların yoğun kullanımı, kirletici maddelerin (örneğin, üre, TOK ve toplam azot) ciddi şekilde ortaya çıkmasına neden olarak su kalitesi üzerinde olumsuz etkilere neden olur (Afifi ve Blatchley III, 2015; De Laat vd., 2011; Weng ve Blatchley III, 2011).

2.5.1.2. Amino asitler

Üreden bağımsız olarak, idrarda önemli konsantrasyonlarda bulunan hippürik asit (50-1670 mg/L), glisin (90-450 mg/L), histidin (40-330 mg/L) gibi amino asitler DYÜ öncülleri olarak işlev görebilir. Çeşitli fonksiyonel gruplar (-NH₂, -COOH) ve bağlı azot formları içeren bu azotlu bileşiklerin büyük bir kısmının, özellikle asidik ve nötr pH koşullarında verimli trikloramin öncülleri olduğu kanıtlanmıştır (Afifi ve Blatchley III, 2015; De Laat vd., 2011; Schmalz vd., 2011).

2.5.1.3. Diğer bileşikler

Kreatin, kreatin metabolizması tarafından oluşturulan ter ve idrarın bir bileşenidir. Kan dokusu ve kasta bulunur, metabolik bir atık olarak ter ve idrarla atılmaktadır. Genellikle doğada bulunan bir protein modeli olarak kullanılan albümin proteini, insan vücudundaki proteinleri, peptitleri ve havuz sularında oluşabilecek amino asitleri simüle etmek amacıyla İVA çözeltisinde kullanılmıştır. Florentin vd. (2011), yüzme havuzlarında amonyak, kreatin ve toplam azot salınımının yüzücü başına sırasıyla 30-60, 10-25 ve 400-1000 mg aralığında olduğunu bildirmiştir. İdrardaki ana bileşikler üre, kreatin, sitrik asit, hippürik asit ve amonyaktır (Judd ve Jeffrey, 1995; Florentin vd., 2011). İdrardaki toplam azot, kreatin ve amonyak konsantrasyonları sırasıyla 9300-12.220, 640-1500 ve 560-660 mg/L aralığında bulunmuştur. Bir diğer bileşik olan sitrik asit ise 640 mg/L olarak gözlenmiştir (Judd ve Jeffrey, 1995; Florentin vd., 2011; Weng ve Blatchley, 2011). Terdeki toplam azot, kreatin ve amonyak konsantrasyonları sırasıyla 224, 992 ve 180 mg/L olduğu bildirilmiştir (Florentin vd., 2011; Weng ve Blatchley, 2011). Sonuç olarak, amonyak ve kreatin yüzme havuzlarına salınan en yaygın bileşiklerdir (Schmalz vd., 2011). Keuten vd. (2012), ilk 60 saniyede toplam organik karbon (TOK), toplam azot ve partiküllerin kişi başına yüzme havuzuna salınımının sırasıyla 211 mg, 46 mg ve 155 mg olduğunu tahmin etmişlerdir.

2.5.1.4. Simüle edilmiş yüzme havuzlarındaki insan vücut artıkları

Üre, kreatin, histidin, sitrik asit, hippürik asit, ürik asit ve amonyak yüzme havuzlarına eklenen en yaygın bileşiklerdir ve insan vücut artıklarının simülasyonu olarak araştırmacılar tarafından kullanılmaktadırlar (Lian vd., 2014; Weng vd., 2013; Weng ve Blatchley, 2011; Weaver vd., 2009; Li ve Blatchley, 2007). Bu nedenle, bazı laboratuvar ölçekli deneylerde yüzücülerin vücut salınımlarını taklit etmek için insan vücut atığı (İVA) olarak farklı reçeteler önerilmiştir. Bu İVA'lar (Çizelge 2.3), simüle edilmiş havuz suyu koşullarında DYÜ oluşum potansiyeli testleri için yaygın olarak kullanılmaktadır (Judd ve Black, 2000; Borgmann-Strahsen, 2003; Judd ve Bullock, 2003; Kanan ve Karanfil, 2011; Yang vd., 2016). İVA, bir kişi için ortalama yüzme sırasında 50 ml idrar ve 200 ml ter salınımını temsil eder.

Kanan ve Karanfil (2011), bu üç İVA'yı DYÜ türleşmesi üzerindeki etkilerini incelemek için farklı organik kompozisyonlarla kullanmıştır. Her bir bileşenin DYÜ oluşum potansiyeli testleri, ürik asit, sitrik asit ve hippürik asidin THM ve/veya HAA oluşumuna karşı önemli ölçüde daha yüksek reaktiviteye sahip olduğunu göstermiştir (Kanan ve Karanfil, 2011; Yang vd., 2016). Bu amitler, özellikle üre, amonyum iyonları ve a-aminoasitler verimli trikloramin öncülleridir (Schmalz vd., 2011).

Çizelge 2.2. Yüzme havuzlarına salınan simüle İVA içeriği

Goeres vd., 2004 (İVA-G)		Judd ve Black, 2000 (İVA-J)		Borgmann-Strahsen, 2003 (İVA-B)	
İçerik	Kons. (mg/L)	İçerik	Kons. (mg/L)	İçerik	Kons. (mg/L)
Üre	62,6	Üre	14800	Üre	23000
Kreatin	4,3	Kreatin	1800	Kreatin	1250
Ürik asit	1,5	Ürik asit	490	Glutamik asit	300
Laktik asit	3,3	Sitrik asit	640	Aspartik asit	830
Albumin	9,7	Histidin	1210	Glisin	450
Glukronik asit	1,2	Hippürük asit	1710	Histidin	200
Amonyum klorü	7	Amonyum klorür	2000	Lisin	75
Sodyum klorür	22,1	Sodyum fosfat	4300		
Sodyum sülfat	35,3				
Sodyum bikarbonat	6,7				
Potasyum fosfat	11,4				
Potasyum sülfat	10,1				

2.5.2. Doldurma suları

Havuz sularında DYÜ'lerin oluşumunu etkileyen ana faktörlerden biri, bir dizi kimyasal kirlenici maddeyi (doğal organik maddeler ve inorganik maddeler

(klorür ve bromür gibi)) havuzlara taşıyan doldurma sularıdır (Manasfi vd., 2016; Parinet vd., 2012; E vd., 2016). Doldurma sularında yapılan potansiyel DYÜ oluşumu çalışmaları, HAA'lerden daha fazla THM oluşturma eğiliminde olduklarını ve İVA bileşenleriyle karşılaştırıldığında düşük klor ihtiyaçlarını ortaya koyduğunu göstermiştir (Kanan ve Karanfil, 2011). Doldurma sularındaki ana bileşikler doğal organik maddelerdir ve inorganik maddeler olarak SUVA gibi doğal organik madde özelliklerinin taşıyıcı parametreleridir.

2.5.2.1. Doğal organik maddeler

Yüzme havuz suyundaki doğal organik maddeler esas olarak kaynak suyundan gelmektedir. Hümik maddeler (hümik ve fülvik asitler) doğal organik maddenin büyük bir kısmını (%52-70) oluşturmaktadır (Fan vd., 2001). Diğer hidrofobik maddeler ise (proteinler, amino asitler ve karbonhidratlar gibi) %20-40'nı oluşturur. Doğal organik maddeler, hümik asitler ve hidrofobik/hidrofobik asit/baz/nötr bileşikler olarak sınıflandırılmıştır (Matilainen ve Sillanpää, 2010). İçme suyundaki doğal organik maddeler, Amerika Birleşik Devletleri'nde 0,7–6,7 mg TOK/L ve 0,1–0,3 mg toplam azot/L (Kanan ve Karanfil, 2011), Norveç ve Avustralya'da 2,6–4,7 ve 1,8–5,4 mg ÇOK/L (Fabris vd., 2008) ve Singapur'da 1,1-1,4 mg TOK/L ve 2,15 mg toplam azot/L (Yang vd., 2016) aralığında değişmektedir. Doğal organik maddenin klorlanma sırasında DYÜ'lerin (THM'ler, HAA'ler, HAN'lar ve HNM'ler) oluşmasına karşı yüksek bir potansiyele sahip olduğu kanıtlanmıştır (Kanan ve Karanfil, 2011; WHO, 2008; Yang vd., 2016). Fabris vd (2008), doğal organik madde ile THM-OP arasında ~10-40 µg-THM-OP/mg-ÇOK gibi ampirik bir ilişki olduğunu bildirmişlerdir.

2.5.2.2. Doğal organik madde özelliklerinin taşıyıcı parametreleri

Kaynak sularında bulunan doğal organik madde, DYÜ'lerin oluşumunda ana öncül olarak görev yapar. Doğal organik madde içeren sular boyut, yapı ve işlevsellik bakımından değişen, heterojen organik bileşiklerin bir karışımıdır. Doğal organik maddenin özelliklerinin karmaşıklığından dolayı, arıtma yoluyla uzaklaştırılmasını öngörmek ve DYÜ'lerin oluşumuna karşı reaktivitesini

tahmin etmek için taşıyıcı vekil parametreler geliştirilmiştir. Bu gösterge parametreler arasında toplam organik karbon, çözünmüş organik karbon (ÇOK), ultraviyole (UV) absorbanı ve spesifik ultraviyole absorbanı (SUVA) bulunur (Ates vd., 2007).

SUVA, doğal organik maddeyi karakterize etmek ve içme suyu arıtımında DYÜ'lerin oluşum potansiyelini tahmin etmek için en yaygın kullanılan vekil parametredir. SUVA, ÇOK konsantrasyonuna (mg/L) bölünen 254 nm'deki (ml) UV absorbanı olarak tanımlanır. SUVA, ÇOK'u oluşturan tüm organik moleküllerden kaynaklanan 254 nm'deki ortalama absorbe kapasitesini temsil eder. Bununla birlikte, aromatik ve hümik maddeler tipik olarak 254 nm'de alifatik ve hümik olmayan maddelere göre daha yüksek absorpsiyon sergiler. Bu nedenle SUVA, doğal organik maddeye ait aromatik içeriğin ve hümik kesrin sayısal bir ölçümünü sağlar. Aromatik organik bileşiklerin genellikle THM'ler, HAA'ler ve diğer birçok DYÜ'ler için ana öncüller olduğu düşünülür, çünkü klor ve diğer oksidanlarla oldukça reaktif olan önemli miktarlarda aromatik kısımlar içerirler (Reckhow vd., 1990). SUVA'nın doğal organik madde karakterizasyonu için bir araç olarak kullanılması önemli pratik avantajları beraberinde getirir. SUVA kısa bir süre içinde rutin analitik araçlar kullanılarak belirlenebilir. Doğal organik maddenin kaynak suyundaki kimyasal özelliğini, pıhtılaşmaya uygunluğunu ve klor ile DYÜ oluşumuna karşı reaktivitesini değerlendirmek için çevre bilim insanları, mühendisler ve yardımcı personeller tarafından yaygın olarak kullanılmaktadır. SUVA ayrıca, farklı koşullar altında DYÜ oluşumunu tahmin etmek için bazı ampirik modellerde önemli bir parametre olarak kullanılmıştır. DYÜ oluşumu ve SUVA arasında, özellikle aynı su kaynaklarındaki doğal organik maddeler için iyi korelasyonlar elde edilmiştir (Reckhow vd., 1990). Bununla birlikte, birkaç çalışma SUVA'nın, düşük hümik içerikli doğal sulardan türetilen doğal organik madde reaktivitesi için zayıf bir gösterge eğiliminde olduğunu bildirmiştir (Ates vd., 2007). Farklı su kaynaklarındaki DYÜ'lerin oluşumunu tahmin etmek için SUVA'nın gücü ile ilgili endişelere neden olmuştur. Ayrıca, SUVA ve DYÜ korelasyon çalışmalarının çoğunluğu, iki bilinen DYÜ olan THM ve HAA'lere odaklanmıştır. SUVA ve bilinmeyen DYÜ oluşumu arasındaki ilişki dikkatlice değerlendirilmemiştir. Bilinen ve bilinmeyen DYÜ'lerin potansiyel

sağlık riskleri nedeniyle, içme suyu arıtımı sırasında oluşumlarını azaltmak için bu DYÜ'lerin oluşumuna ilişkin öncülerin özelliklerinin daha iyi anlaşılması gerekmektedir. SUVA ve bilinmeyen DYÜ'lerin arasındaki korelasyonun anlaşılması, su kuruluşlarının doğal organik madde reaktivitesini bilinmeyen DYÜ'lere karşı değerlendirmelerine ve seviyelerini azaltmak için stratejiler geliştirmesine yardımcı olabilir. Birçok SUVA ve DYÜ korelasyon çalışması tüm HAA'leri bir DYÜ grubu olarak kabul etmiştir. Bununla birlikte, önceki çalışmalar dihaloasetik asitlerin (DHAA) ve trihaloasetik asitlerin (THAA) klorlama koşullarındaki değişikliklere farklı tepki verdiğini ve öncülerinin belirgin şekilde farklı özellikler gösterdiğini bildirmiştir (Hua ve Reckhow, 2008). Bu iki HAA grubu öncüllerini daha iyi tanımlamak ve oluşumlarını kontrol etmek için ayrı ayrı değerlendirilmelidir.

2.6. DYÜ Oluşumu ile İlgili Düzenlemeler

İçme suyu ile ilgili olarak birkaç sanayileşmiş ülkede THM ve HAA için maksimum kirletici madde seviyeleri (MKM) belirlenmiştir. Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı (USEPA) ve Dünya Sağlık Örgütü (WHO), THM ve HAA ile ilgili düzenlemeler yapmaktadır. 2 aşama dezenfektan/DYÜ yönetmeliği, ABD'de maksimum kirletici madde seviyesini dört THM (kloroform, bromodiklorometan, dibromoklorometan ve bromoform) ve beş HAA (monokloro-, monobromo-, dikloro-, dibromo- ve trikloroasetik asit) için sırasıyla 80 µg/L ve 60 µg/L olarak belirlemiştir. Üç bromokloro tür (bromokloroasetik asit, bromodikloroasetik asit ve klorodibromokloroasetik), aşama 1 veya aşama 2 dezenfektan/DYÜ'ye dahil edilmemiştir. Kanada İçme Suyu Kalitesi Kılavuz İlkeleri, dağıtım sisteminden alınan numunelere dayanarak içme suyundaki HAA için kabul edilebilir maksimum değeri 80 µg/L olarak belirtmiştir. Benzer şekilde dağıtım sisteminden alınan numunelere dayanarak içme suyundaki THM için kabul edilebilir maksimum konsantrasyon ise 100 µg/L olarak belirtmiştir. WHO, içme sularında DCAA (50 µg/L) ve TCAA (100 µg/L) için MKM ayarlayarak daha spesifik hale getirmiştir. Avrupa'da sadece THM'ler mevzuat (toplam THM için 150 g/L MKM) kapsamındadır. İngiltere'de yönetmelikler THM için 100 µg/L konsantrasyonuna kadar izin vermektedir. Su kalite kontrolü için verilen çeşitli

talimatlar dışında havuz suyundaki toplam THM ve HAA'ler için herhangi bir düzenleme yoktur. Bunun aksine içme suyu şebekelerinde klorlu DYÜ'ler olarak THM ve HAA'lere üst limit getirilmiştir. Yüzme havuzları için bazı Avrupa ülkelerinde THM konsantrasyonları belirlenmiştir. DIN 19643'e göre, havuz sularında THM'lerin (kloroform olarak hesaplanan) maksimum kirletici konsantrasyonu Almanya'da 20 µg/L'dir (DIN, 2012). Bu durum İsviçre için 30 µg/L MKM'dir ve Danimarka için ise yüzme havuzlarındaki THM türüne bağlı olarak 25 ila 50 µg/L konsantrasyonun altında olması istenmektedir (Simard vd., 2013). Fransız Gıda, Çevre ve İş Sağlığı Güvenliği Ajansı (ANSES), 100 µg/L zorunlu THM seviyesi ve 20 µg/L kılavuz değeri belirlemiştir (ANSES, 2012). Mevcut düzenlemelere ve yönergelere dayanarak, havuz sularındaki DYÜ'lerin MKM'leri genellikle içme sularındakilerle karşılaştırılabilir veya daha düşük seviyelerdedir. Ancak, DYÜ konsantrasyonları havuz sularında genel olarak içme sularına kıyasla çok daha yüksektir ve bu durum sağlık üzerindeki potansiyel etkileri konusunda endişelere yol açmaktadır.

2.7. İnsan Maruziyeti ve Risk Değerlendirmesi

2.7.1. İnsan Maruziyeti

Yüzme havuzlarındaki kimyasal kirleticilerin izlenmesi, yüzücülerin sağlığını etkileyebilir. Çin hamster yumurtalık (CHO) hücreleri kullanılarak analiz edilen havuz sularının genel in vitro kronik sitotoksitesi, yüzme havuz sularının musluk sularından çok daha fazla toksik olduğunu göstermiştir (Plewa vd., 2011). Hep-G2 hücrelerinin (SCGE testi) kullanıldığı başka bir çalışmada, %30'dan daha fazla toplam organik karbon (TOK) ve AOX içeren düşük molekül ağırlıklı bileşikleri bulduran havuz sularının çoğunun genotoksik olduğu bildirilmiştir (Glauner vd., 2005).

İnsanlar DYÜ'lere 3 farklı yol ile maruz kalmaktadırlar (Chowdhury vd., 2014; Zwiener vd., 2007); (1) Uçucu bileşiklerin solunması, (2) cilt tarafından dermal temas ve (3) DYÜ içeren suların ağız yoluyla yutulmasıdır. Tez çalışmasının bu bölümünde nefes yoluyla alınan hava, idrar, kan ve plazma dahil olmak üzere yüzücü ve yüzme havuzunda çalışanlara ait vücut

matrisindeki ilgili DYÜ konsantrasyonları değerlendirilerek DYÜ maruziyetleri gözden geçirilmiştir.

2.7.1.1. THM

Dermal temas ve soluma, duş alma veya havuzda yüzme gibi aktiviteler yapılırken insanlar tarafından THM maruziyeti için adsorpsiyon ve uçuculuk iki ana iletim yoludur (Villanueva vd., 2007a, b). Seviye III fugasite modeli, kloroformun dermal teması ve solunması için benzer maruziyet seviyeleri göstermiş, ancak dermal temas için bromlu THM'lere ait maruziyet seviyesi daha yüksek bulunmuştur (Dyck vd., 2011). Erdinger vd. (2005), kan numunesindeki kloroformun 2/3'nün soluma yoluyla ve 1/3'nün ise dermal temas yoluyla alındığını bulmuştur. Ek olarak, havuz suyu ve havanın artan sıcaklığı kan basıncını artırabilir. Havuzda iken kan basıncındaki artış, kandaki DYÜ'lerin çözünürlüğünü etkileyebilir, bu da dışarı verilen havadaki DYÜ seviyelerini etkileyebilir. Benzer şekilde, Lourencetti vd. (2012), THM'lerin önceden belirlenmiş iki eylemle (aktivite yapmadan suda bulunma ve havuzların yanında bulunma) maruziyetini değerlendirmişlerdir. Dermal temasın, solumanın %40'ını oluşturduğunu göstermiştir. Solumanın önemli rolü, esas olarak bu bileşiklerin yüksek uçuculuğuna bağlanmaktadır. Örneğin, kloroformun (196 mm Hg) buhar basıncı, trikloroasetik asitten (1 mm Hg) çok daha büyüktür.

Bir kapalı yüzme havuzu ortamında yürürken veya yüzme aktivitesinin ardından maruz kalan insanlardan alınan alveol hava numunelerinde THM tespit edilmiştir (Aggazzotti vd., 1990; Caro ve Gallego, 2007, 2008). Caro ve Gallego (2008), maruziyetten önce ve bir saatlik maruziyet sonrası sırasıyla 2,5-5,3 ve 9,4-59,0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ olacak şekilde kloroform konsantrasyonu gözlemişlerdir. Bu maruz kalma sırasında idrardaki kloroform konsantrasyonu ise 1,237-1,624 $\mu\text{g}/\text{L}$ 'dir. Ancak, 2 saat çalışma süresinden sonra, yüzme havuzu resepsiyon çalışanlarının alveol hava ve idrar numunesindeki kloroform konsantrasyonları sırasıyla 7,1-8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ve 0,506-0,567 $\mu\text{g}/\text{L}$ olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar 1 saatlik yüzmenin yüzücülerin idrar ve alveol hava numunesindeki kloroform seviyelerini arttırdığını göstermektedir. Aggazzotti

vd. (1998) havuz katılımını takiben alveol havada artan kloroform konsantrasyonlarını savunmuştur. Aggazzotti vd. (1995), plazmadaki kloroformun havuz havasındaki kloroform ile pozitif korelasyon gösterdiğini 0,74 korelasyon katsayısıyla (r) raporlamışlardır. Caro ve Gallego (2008), işçiler ve yüzücüler için ortam havası ve alveol hava arasındaki kloroform korelasyon katsayılarının (r) 0,9'dan yüksek olduğunu bildirmişlerdir, bu da havadaki artan kloroform düzeylerinin alveol havadaki kloroform seviyelerini arttıracaklarını göstermektedir. Kogevinas vd. (2010), verilen nefesteki ortalama THM konsantrasyonlarını yüzme öncesi ve sonrası için sırasıyla 1,2 ve 7,9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ olarak gözlemiştir. Çalışmalar alveolün havadaki THM'lerin, yüzme havuzundaki THM'ler ve kapalı ortamdaki THM'ler için sırasıyla %25 ve %70 oranında olduğunu göstermiştir (Fantuzzi vd., 2001; Caro ve Gallego, 2008; Lourencetti vd., 2012). Aynı zamanda, verilen hava sırasıyla klorlu ve bromlu havuzlar için 0,31-0,62 ve 0,67-0,96 aralığındaki tespit katsayısı (R^2) değerlerine sahiptir (Aggazzotti vd., 1998; Caro ve Gallego, 2008; Lourencetti vd., 2012). Bromlu havuzlar için R^2 'nin daha yüksek değerleri, nefes verilen havadaki THM'lerin güçlü etkisini göstermektedir.

İdrar, insan maruziyet değerlendirmesi için başka bir matristir. Aprea vd. (2010) bazı su aktivitelerinden sonra idrardaki kloroform konsantrasyonunun 0,123'den 0,404 $\mu\text{g}/\text{L}$ 'ye yükseldiğini bulmuşlardır. Caro ve Gallego (2007), idrardaki kloroform ve BDCM'nin geri plan konsantrasyonlarını sırasıyla 0,5 ve 0,02 $\mu\text{g}/\text{L}$ olarak bildirmişlerdir. Yüzme havuzlarında 2 saatlik çalışma vardiyası ile maruz kalma, idrardaki kloroform ve BDCM'yi sırasıyla 0,89 ve 0,036 $\mu\text{g}/\text{L}$ 'ye yükseltmiştir (Caro ve Gallego, 2007). Yüzme havuzunda 4 saat çalışma vardiyasından sonra, bu konsantrasyonlar sırasıyla 1,208 ve 0,05 $\mu\text{g}/\text{L}$ olmuştur. Bununla birlikte, havuzda 1 saat yüzmek, idrarda kloroform ve BDCM'yi sırasıyla 1,40 ve 0,07 $\mu\text{g}/\text{L}$ 'ye yükseltmiştir. Elde edilen sonuçlar, yüzme havuzlarında 1 saatlik yüzme aktivitesinin 4 saatlik çalışma vardiyasından daha fazla kloroform ve BDCM katkısı sağladığını göstermiştir. Yüzme havuz suyundaki kloroform, sırasıyla 2 saatlik çalışma vardiyasından sonraki işçilerin ve 1 saatlik yüzme aktivitesi yapan yüzücülerin idrarındaki kloroform ile güçlü bir korelasyon sağlamıştır (Caro ve Gallego, 2007, 2008). Hem yüzücüler hem de çalışanlar soluma yoluyla THM maruziyetinden çok

fazla etkilenmektedir. Fakat yorucu egzersiz yapan yüzücüler çalışanlar ile karşılaştırıldığında soluma (havuz seviyesinin hemen üstünde) yoluyla daha yüksek THM konsantrasyonlarına maruz kalmaktadırlar. Ek olarak yüzücüler, dermal temas ve soluma yoluyla direkt olarak havuz suyuna maruz kalmaktadırlar.

2.7.1.2. HAA

HAA'ler daha az uçucu ve insan derisinden daha fazla geçebilen yapıya sahiptirler. Ayrıca yutulmasıyla daha yüksek maruz kalma potansiyeline sahiptirler (Xu vd., 2002). Ek olarak, yüzme havuzlarındaki HAA konsantrasyonları genellikle içme sularında bildirilenlerden çok daha yüksektir, bu nedenle az miktarda havuz suyu yutulması bile önemli miktarda HAA alımı ile sonuçlanabilir. Cardador ve Gallego, (2011) yutmanın (~94%) soluma (~5%) ve dermal temas (~1%) ile karşılaştırıldığında çok daha önemli bir maruz kalma yolu olduğunu öne sürmüşlerdir. Açık bir yüzme havuzunda 2 ve 4 saatlik çalışma vardiyasından sonra idrar numunelerinde TCAA saptanamazken DCAA konsantrasyonları sırasıyla 0,051 ve 0,058 µg/L bulunmuştur (Cardador ve Gallego, 2011). Kapalı yüzme havuzları için 2 saatlik iş vardiyası sonrası idrar numunesindeki DCAA ve TCAA konsantrasyonları sırasıyla 0,313 ve 0,120 µg/L olduğu bildirilmiştir. Yüzme sırasında idrar numunesindeki DCAA konsantrasyonları yutma, soluma ve dermal temas maruz kalma yolları için sırasıyla 3,57-6,248,0,065-0,095 ve 0,014-0,027 µg/L rapor edilmiştir. MCAA yutma maruziyet yolu için 0,46-0,71 µg/L gözlenirken, solunum ve dermal temas maruz kalma yolu için tespit edilememiştir.

Düşük uçuculuktan bağımsız olarak HAA'ler, bazı kapalı yüzme havuzlarındaki büyük miktarda bulunan aerosoller sayesinde hava fazında 5-64 µg/m³ konsantrasyon aralığında tespit edilmiştir. Havuzların etrafında havuz sularına dokunmadan çalışan işçiler HAA konsantrasyonu barındıran aerosollerin solunmasıyla maruz kalabilirler. Cardador ve Gallego (2011), DCAA ve TCAA'nın kapalı yüzme havuzlarında 2 saatlik çalışma vardiyasının ardından işçilerin idrarında ~300 ve ~120 ng/L'ye ulaştığını bildirmiştir. Bu

değerler açık yüzme havuzlarında bildirilen değerlerden birkaç kat daha yüksektir ve maruz kalma zamanla artmıştır. Kapalı havuzlarda yeterli havalandırmanın bulunması, çalışanların güvenliğini sağlamak için çok önemli olduğu dikkate alınmalıdır. Ayrıca, insan idrarındaki HAA konsantrasyonları ile yüzme havuz suyundaki HAA konsantrasyonları arasında doğrusal bir ilişki olduğu bulunmuştur (Cardador ve Gallego, 2011). Bu nedenle havuza katılanlara ait HAA maruziyeti; yüzücü aktivitesi, maruziyet süresi, havuz tipi (kapalı veya açık havuzlar), havuz suyundaki HAA konsantrasyonu gibi çeşitli faktörlerle değişmiştir.

2.7.2. Havuz aktiviteleri ve sağlık riskleri arasındaki ilişki

Kırmızı gözler, kaşıntılı gözler, solunum güçlüğü/astım ve tıkalı burun gibi sağlık semptomlarının yaygınlığı, yirmi kapalı yüzme havuzundaki bir çalışmaya dayanarak uçucu havadaki ($> 21 \mu\text{g}/\text{m}^3$) THM konsantrasyonlarıyla pozitif olarak ilişkilendirilmiştir (Fantuzzi vd., 2001). Kogevinas vd. (2010) idrar mutajenesinin, verilen nefesteki CHBr_3 ($p=0,004$) ile orantılı olduğunu ve Br-THM'lerle ($p\leq 0,05$) ilişkilendirilmiş mikronükleer lenfositlerin frekans değişimini belirtmiştir. THM konsantrasyonlarındaki ve maruz kalma süresindeki artışın kalın bağırsak kanser riskini arttırdığını bulmuşlardır. THM ile kirletilmiş olan yüzme havuzları için maruz kalan yüzücülerin kanser riskini, ortalama olarak $7,99 \times 10^{-4}$ olarak değerlendirmiştir. Yüzücü olmayan kullanıcılar için ise bu risk seviyesi $2,19 \times 10^{-5}$ 'dir. Tüm bu seviyeler USEPA tarafından belirlenen kabul edilebilir risk seviyesi olan 10^{-6} 'dan daha yüksektir ve risk içermektedir. Lee vd., (2009) Kore'de yapmış olduğu 183 kapalı yüzme havuz çalışmasına dayanarak, yüzme sırasında THM soluması yoluyla $7,77 \times 10^{-4} - 1,36 \times 10^{-3}$ aralığında yaşam boyu kanser riski değerlendirmiştir. THM'e maruz kalma yolu ile oluşabilecek kanser riski, genellikle yüzme aktivitesi (~%94,2) ile ilişkilendirilmiştir. Benzer şekilde, Chowdhury (2014), yüzme havuz sularında THM'e maruz kalma kanser riskinin, içme suyundan dört kat daha fazla olduğunu bulmuştur. Villanueva vd. (2007b), hamile kadınlar için toplam THM alımının %23'ünü yüzme aktivitesi sırasında alındığını ve içme sularından ise sadece %1 oranında alındığını rapor etmiştir. Hang vd. (2016) tarafından yapılan bir çalışmada 13

farklı yüzme havuzu için üç THM (kloroform, BDCM ve bromoform) bileşeni ve HAA bileşeni olan DCAA için kanser risk değerlendirmesi yapılmıştır. Sonuçlar kloroform kaynaklı kanser risk değerlendirmesinin tüm havuzlarda tüm alıcılar (yarışmacı ve yarışmacı olmayan yüzücüler) için ana maruziyet yolu olduğunu göstermiştir ($>10^{-6}$) ve genel olarak kabul edilebilir kanser risk değerinden daha yüksek olarak bulunmuştur. Kapalı ve açık yüzme havuzlarındaki HAA konsantrasyonları için yağmurlu ve güneşli sezonlarda yapılan kanser risk değerlendirmesi sonuçların ortalama $8,1 \times 10^{-6}$ olduğu ve USEPA tarafından risk değerinden küçük olduğu bulunmuştur. Ayrıca kapalı havuzlar için en büyük risk kadın yüzücülere ait iken açık havuzlar için çocuklar en büyük riske sahiptir.

Havuz çalışanları havuz aktiviteleri sırasında sulu ve gaz fazlarında çeşitli DYÜ karışımlarına maruz kalmaktadırlar. Birçok araştırmacı, sağlık belirtilerinin ilişkisini doğrudan havuz aktiviteleri ile değerlendirmiştir. Bromlu yüzme havuzlarında yüzücülerin cilt iltihabından muzdarip olduğu bildirilmiştir (Pardo vd., 2007). Fantuzzi vd. (2001), havuz çalışanları arasında bildirilen sağlık semptomlarını (örneğin oküler, deri, astımla ilişkili ve diğer solunum semptomları) kaydetmek için bir çalışma yapmıştır. Yüzme havuzlarındaki işçilerin soğuk algınlığı (% 65,4), hapşırma (% 52,6), göz kızarıklığı (% 48,9) ve kaşıntılı gözlerden (% 44,4) muzdarip olduğunu göstermiştir. Yüzme havuzlarına sık sık temas eden çalışanlar olan cankurtaranlar ve eğitmenler, göz kızarıklığı, burun akıntısı, ses kaybı ve soğuk algınlığı gibi semptomlara yakalanmaları diğer havuz çalışanlarından (ofis veya kafe çalışanları gibi) çok daha kolaydır. Havuz katılımcılarının mesane kanseri ve astım riskinin yüksek olduğu belirtilmiştir. Villanueva vd. (2007a), mesane kanserine maruz kalma riskinin yüzme etkinlikleri ve THM konsantrasyonu bulunan suya maruz kalma süresi ile artış gösterdiğini bulmuşlardır. Bernard vd. (2006) benzer şekilde, havuzlarda maruz kalma süresinin artmasının ergenler için astım, solunum yolu alerjileri veya solunum yolu enfeksiyonlarını arttırdığını bulmuşlardır. Fakat Font-Ribera vd. (2010), çocukluk çağından itibaren yüzme havuzlarına devam etmenin mevcut astım yaygınlığının biraz daha düşük olması ile ilişkili olduğunu belirtmiştir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu bölümde, deneyler sırasında kullanılan malzemeler, numune toplama ve deney öncülleri açıklanmaktadır. Bu bölüm, deneylerde kullanılan analitik öncülleri de içermektedir.

3.1. Deneysel Materyallerin Özellikleri

3.1.1. İnsan vücut artığının hazırlanması

Üre, kreatin, ürik asit, serbest veya kombine amino asitler klorlu havuz sularının incelendiği önceki çalışmalarda organik maddenin karışımını temsil eden insan vücut atıklarının (İVA) temel bileşenleridir. İVA çözeltisi deiyonize su kullanılarak (DDW) hazırlanmıştır. Hazırlanan İVA çözeltisi 0,45- µm filtre kağıdı kullanılarak süzölmüş ve İVA çözeltisi için kullanılan bileşenler Çizelge 3.1'de gösterilmiştir (Goeres vd., 2004; Kanan ve Karanfil, 2011). Simüle edilmiş İVA çözeltisi, bir kişi için ortalama yüzme aktivitesi sırasında 50 mL idrar ve 200 mL ter salınımı yaptığının varsayımı ile hazırlanmıştır. İVA'nın, yüzme havuzlarında Cl₂ ihtiyacı ve DYÜ oluşumu üzerinde bir etkiye sahip olduğu varsayılmaktadır (Li ve Blatchley, 2007). Her bir bileşiğin konsantrasyonuna ve bunların karbon muhtevasına dayanarak, toplam teorik organik karbonun 17 mg/L olduğu bildirilmiştir. İstenilen farklı TOK konsantrasyonları elde etmek için deiyonize su kullanılmıştır.

Çizelge 3.1. İnsan vücut atığının (İVA) içeriği

İçerik	Kons. (mg/L)
Üre	62,6
Kreatin	4,3
Ürik asit	1,5
Laktik asit	3,3
Albumin	9,7
Glukronik asit	1,2
Amonyum klorür	7,0
Sodyum klorür	22,1
Sodyum sülfat	35,3
Sodyum bikarbonat	6,7
Potasyum fosfat	11,4
Potasyum sülfat	10,1

3.1.2. Doldurma suyu numuneleri

Bu çalışma için doğal organik madde (DOM) kaynağı olarak çok çeşitli kimyasal özelliklere sahip bir yüzeysel su kaynağı ve bir de yeraltı su kaynağı belirlenmiştir. Doğal su kaynakları olarak, yüzeysel su kaynağı olarak Eğirdir gölünü temsil eden Isparta İçme Suyu Arıtma Tesisinden ve yeraltı su kaynağı olarak ise Süleyman Demirel Üniversitesi dağıtım sisteminden alınan numuneler kullanılmıştır. Kaynak su numuneleri laboratuvara getirilmiş, 0,45 µm filtre kağıdından süzölmüş ve deneyler yapılana kadar 4°C sıcaklıkta ve karanlıkta saklanmıştır. Çalışma boyunca büyük miktarlarda su ihtiyacı olduğu için her bir kaynaktan birkaç farklı zamanda su ihtiyacı karşılanmıştır. Kaynak sularının fiziko-kimyasal özellikleri belirlenmiş ve filtre işleminden sonra numuneler ÇOK, UV ve SUVA için analiz edilmiştir. Son olarak numunelere klor dozlanmış ve klor ile organik maddelerin reaksiyonu sonucu oluşan THM, HAA ve AOX konsantrasyonları ölçülmüştür. Her bir kaynak suyuna ait içerik bilgisi Çizelge 3.2'de gösterilmektedir.

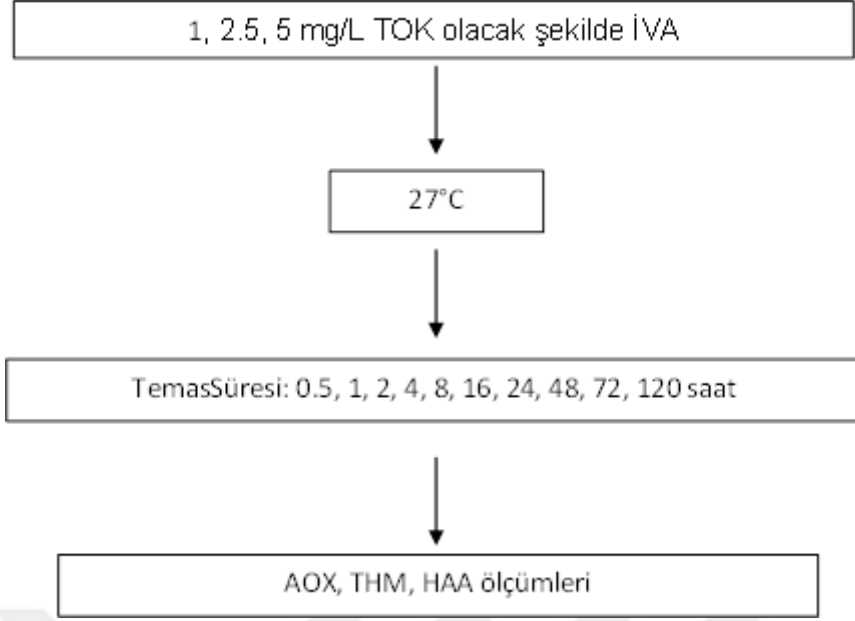
Çizelge 3.2. Deneyler için kullanılan doldurma suyunun özellikleri

Doldurma Suyu	ÇOK (mg/L)	TN (mg/L)	UV _{254nm} (cm ⁻¹)	SUVA (L/mg-m)
Yüzeysel su	3,44	0,42	0,048	1,40
Yeraltı suyu	0,35	0,35	0,003	0,85

3.2. Deneysel Yöntemler

3.2.1. Kapalı yüzme havuzlarında insan vücut artıklarının dezenfeksiyon yan ürünlerinin oluşumuna katkısı

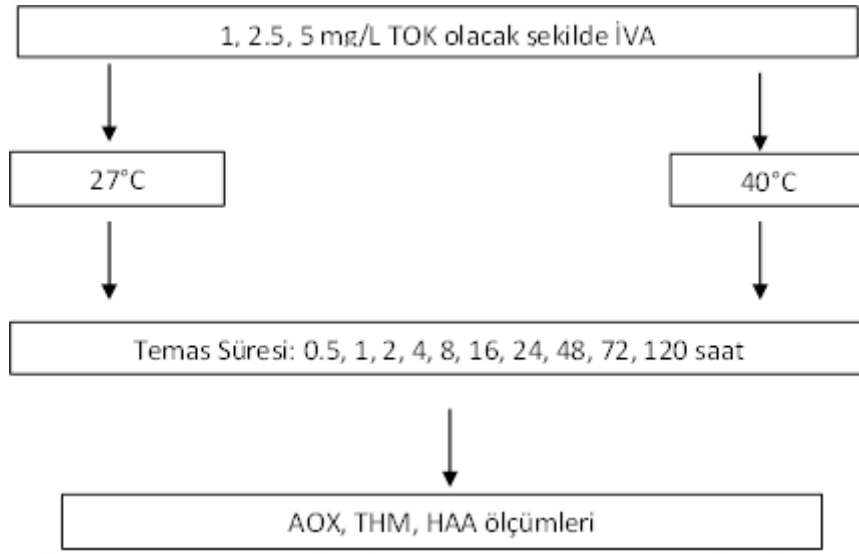
İlk temas süreleri boyunca herhangi bir ilave arıtım görmeden DYÜ türleri üzerinde havuz suyu sirkülasyon sisteminin etkisi, henüz tam olarak anlaşılamamıştır. Bu nedenle, çeşitli DYÜ oluşum kinetiklerini daha net anlamak ve yüzme havuzlarındaki DYÜ türlerinin kontrol stratejilerini geliştirmek için daha fazla çalışma yapılması gerekmektedir. Bu çalışmadaki deneyler, bilinen DYÜ'lerin (THM'ler ve HAA'lar) ve bilinmeyen DYÜ'lerin oluşum kinetiğini belirlemek için üç farklı TOK seviyesindeki (1, 2,5 ve 5 mg/L) İVA çözültisi ile gerçekleştirilmiştir. Çeşitli İVA konsantrasyonları içeren havuz sularını temsil etmek için farklı İVA konsantrasyonları kullanılmıştır. Kinetik çalışmalar 27°C'de (yüzme havuzu su sıcaklığı), pH 7,5 ve sabit serbest bakiye klor 0,5 mg/L ile gerçekleştirilmiştir. DYÜ numuneleri için değerlendirilen temas süreleri sırasıyla 0,5-1-2-4-8-16-24-48-72 ve 120 saat şeklinde düzenlenmiştir. Bu çalışmadaki DYÜ türlerini ölçmek için yapılan deneyler Şekil 3.1'de gösterilmektedir.



Şekil 3.1. Sentetik İVA içeriği için uygulanacak deneysel kapsam

3.2.2. Sıcaklığın dezenfeksiyon yan ürünlerinin oluşumuna katkısı

Yüksek sıcaklıklara ait havuzlarda egzersiz yapılmaya gerek kalmadan kullanıcılar tarafından ter alınabilmektedir (Keuten vd., 2014). Bu nedenle, yüksek sıcaklıklara sahip yüzme havuzlarında dezenfektanlarla reaksiyona girecek daha fazla ter kaynaklı organik madde bulunacaktır. Bu bölümdeki temel amaç, farklı temas süreleri altındaki sıcaklığın bilinen ve bilinmeyen DYÜ'lerin oluşumu ve özellikleri üzerindeki etkisini incelemektir. Bu deneyler için, 7,5 pH ve 5 mg/L TOK konsantrasyonuna ait İVA çözeltisi kullanılmıştır. Tüm deneyler, bir su banyosu kullanılarak 27 ve 40°C'de yapılmıştır ve serbest bakiye klor 0,5 mg/L'ye sabitlenmiştir. DYÜ numunelerine ait temas süreleri 0,5-1-2-4-8-16-24-48-72 ve 120 saat olacak şekilde 10 farklı saat dilimi olarak belirlenmiştir. DYÜ türlerinin ölçümü için yapılan deneyler Şekil 3.2'de gösterilmektedir.

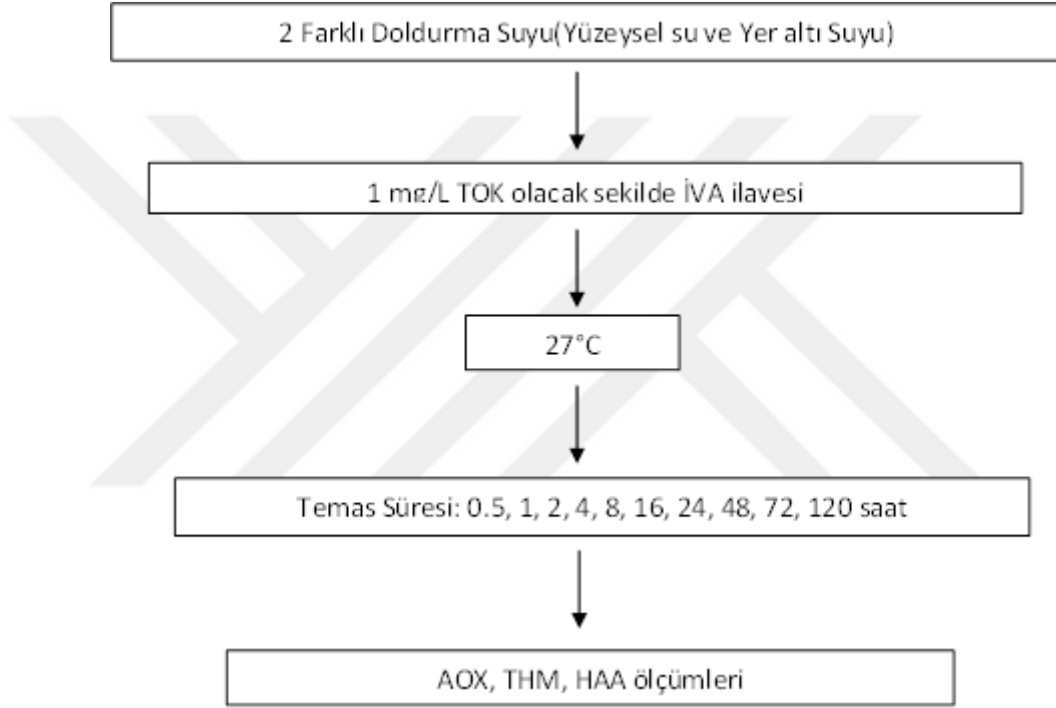


Şekil 3.2. Sentetik İVA içeriği için uygulanacak deneysel kapsam

3.2.3. Kaynak sularının özellikleri ve havuz sularında dezenfeksiyon yan ürünlerinin oluşumu üzerine etkileri

Yüzme havuzunda belirli bir su hacmini korumak için filtrasyon ünitesinin geri yıkanmasından, buharlaşmadan ve yüzücü faaliyetlerinden kaynaklanan su kaybı taze doldurma su miktarına yansıtılmaktadır. Alman Standartları Enstitüsü'ne göre yüzücüler tarafından en az 0.03 m³ olmalıdır (DIN, 2012a). Genel olarak, hümik kökenli doğal organik madde (DOM) içeren musluk suları havuzun doldurulmasında kullanılır ve DYÜ'ler için öncül olarak kabul edilir. Ayrıca yüzme havuzunu kullanan ziyaretçilerden saç, tükürük, idrar, vücut bakım ürünleri gibi antropojenik öncüller yüzme havuzlarına salınmaktadır. Yüzme havuzlarına giren doldurma suları yüzeysel su veya yeraltı suyu olabilir. Bu çalışmanın asıl amacı, havuza girmeden önce DYÜ öncüllerini kaynak suyundan azaltmak ve böylece bilinen ve bilinmeyen DYÜ'lerin oluşumu üzerindeki etkilerini azaltmaktır. Bu deneyler için iki farklı su kaynağından iki sentetik havuz suyu (yüzeysel su + İVA) ve (yeraltı suyu + İVA) karışımları hazırlanmıştır. Bu kaynaklar, farklı su özellikleri (yüzeysel su ve yeraltı suyu) içerdiğinden dolayı seçilmiştir. Yüksek DOM içeren Eğirdir Gölü kaynak suyu Isparta İçme Suyu Artıma Tesisi girişinden elde edilmiştir. Düşük DOM konsantrasyonuna sahip yeraltı suyu ise Süleyman Demirel

Üniversitesi kuyularından elde edilmiştir. Her iki doldurma suyu aynı TOK (0,35 mg/L) konsantrasyonuna getirilmiştir. Daha sonra 2 sentetik havuz suyu karışımını elde etmek için her iki doldurma suyuna İVA çözeltisi eklenerek 1 mg/L TOK konsantrasyonuna sabitlenmiştir. Bu bölümde açıklanan tüm deneyler 27°C'de ve 0,5 mg/L sabit serbest bakiye klor konsantrasyonunda gerçekleştirilmiştir. DYÜ numunelerine ait temas süreleri 0,5-1-2-4-8-16-24-48-72 ve 120 saat olacak şekilde ayarlanmıştır. Bu bölümdeki DYÜ türlerini ölçmek için yapılan deneyler Şekil 3.3'de gösterilmiştir.

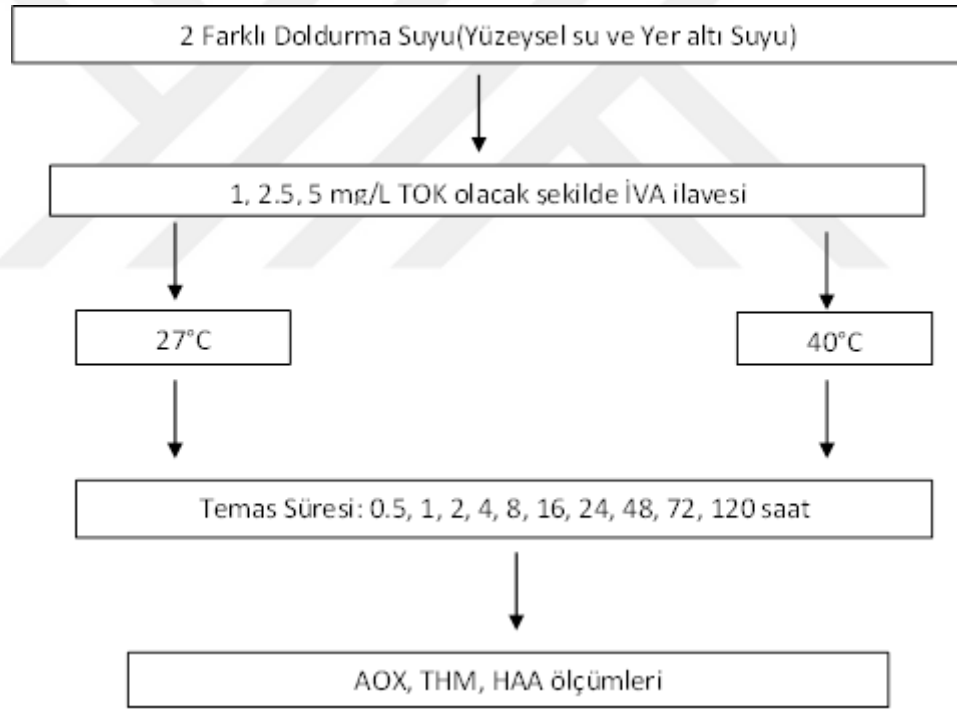


Şekil 3.3. Sentetik yüzme havuz suyu içeriği için uygulanacak deneysel kapsam

3.2.4. Kaynak sularının özellikleri ve yüksek sıcaklıktaki havuz sularında dezenfeksiyon yan ürünlerinin oluşumu üzerine etkileri

Suların klorlanması sırasında oluşan DYÜ'lerin oranı, kapsamı ve dağılımı, öncelikle kaynak suyu özelliklerine ve özel dezenfeksiyon koşullarına bağlıdır. Kaynak suyunun organik öncüllerin türü ve bolluğu gibi kimyasal özellikleri, DYÜ'lerin konsantrasyonunu ve özelliklerini etkilemektedir. Dezenfeksiyon koşullarının DYÜ oluşumu üzerinde eşit etkisi vardır. Bu önemli değişkenlerden bazıları temas süresi ve sıcaklıktır. Çalışmanın bu

bölümünde öncelikle iki sentetik havuz suyunun klorlanması sırasında temas süresi ve sıcaklığın bilinen ve bilinmeyen DYÜ'lerin oluşumu üzerindeki etkisine odaklanmıştır. Bu deneyler için, farklı su kaynaklarından gelen iki sentetik havuz suyu olan (yüzeysel su + İVA) ve (yeraltı suyu + İVA) karışımları hazırlanmıştır. Doldurma suları aynı TOK (0,35 mg/L) konsantrasyonuna getirilmiştir ve daha sonra doldurma sularına iki sentetik havuz suyu karışımı elde etmek için 1 mg/L TOK konsantrasyonu olacak şekilde İVA çözeltisi eklenmiştir. Tüm deney çalışmaları 0,5 mg/L sabit bakiye klor sağlanacak şekilde 27°C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. DYÜ numunelerine ait temas süreleri 0,5-1-2-4-8-16-24-48-72 ve 120 saattir. Bu bölümdeki DYÜ türlerini ölçmek için yapılan deneyler Şekil 3.4'te gösterilmiştir.



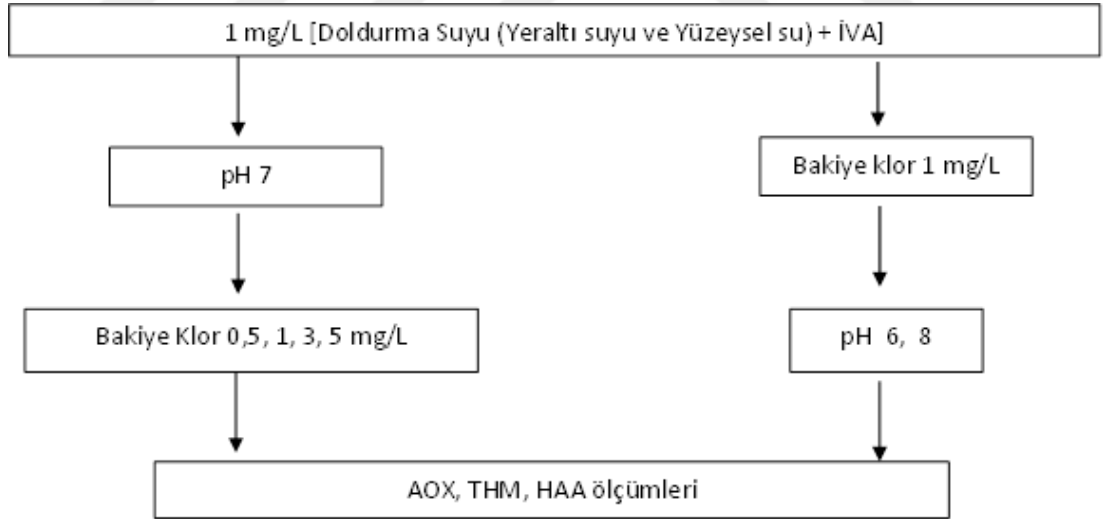
Şekil 3.4. Sentetik yüzme havuz suyu içeriği için uygulanacak deneysel kapsam

3.2.5. Havuz sularındaki farklı işletim koşulları için dezenfeksiyon yan ürün oluşumunun kontrolü

Serbest klor ve pH, yüzme havuzu işletimi sırasında düzenlenebilecek ve kontrol edilebilecek temel parametrelerdir. Bu iki faktörün ayrıca genel

DYÜ'lerin oluşumu ve özellikleri üzerinde önemli etkileri vardır. Bu bölümdeki asıl amaç, bu işletme parametrelerinin bilinen ve bilinmeyen DYÜ oluşumundaki rolünü incelemektir.

Bu deneyler için iki havuz suyu simülasyonu hazırlanmıştır. Doldurma suyu olarak düşük $SUVA_{254}$ değeri bulunan iki tür su (yüzeysel su ve yeraltı suyu) kullanılmıştır. Öncelikle doldurma suları başlangıçta 0,35 mg/L olacak şekilde aynı TOK konsantrasyonlarına getirilmiştir. Daha sonra İki sentetik havuzu suyu olan (yüzeysel su + İVA) ve (yeraltı suyu + İVA) karışımlarını hazırlamak için her bir doldurma suyu ile TOK konsantrasyonunun artmasını sağlayan İVA çözeltisi karıştırılmıştır. Serbest bakiye klorun etkisini görebilmek için 0,5, 1, 3 ve 5 mg/L konsantrasyonlar serbest bakiye klor ayrı ayrı test edilmiştir. Karşılaştırma yapabilmek için temel hedef öncelikle 5 günlük temas süresinden sonra bakiye klor oluşturmaktır. Bir diğer değişken olan pH'nin etkisi, üç farklı pH seviyesinde (6, 7 ve 8 pH) 1 mg/L bakiye klor ve 1 mg/L TOK konsantrasyonunda test edilmiştir.



Şekil 3.5. Sentetik yüzme havuz suyu içeriği için uygulanacak deneysel kapsam

3.3. Klorlama

İVA çözeltisi ve iki farklı kaynak suyunun klorlama deneyleri, grup deneyi olarak gerçekleştirilmiştir. Klorlama işlemi teflon septa vidalı kapaklar ile

sıkıca kapatılmış 250 ml kapasiteli siyah amber cam şişelerde yapılmıştır. Her bir şişeye serbest klor (Cl_2) kaynağı olarak %12 oranında mevcut kloru olan sodyum hipoklorit çözeltisinden hazırlanan stok çözeltiler vasıtasıyla gaz sızdırmaz enjektör kullanılarak klor eklenmiştir. Stok klor çözeltisi her zaman N, Ndietyl-fenilendiamin (DPD) titremetrik yöntemle standartlaştırılmıştır. İyice karıştırıldıktan sonra, bir manyetik çubuk ve manyetik bir karıştırıcı kullanarak, şişeler, istenen süre ve deney sıcaklığında, bir su banyosunda bekletilmiştir. Şişeler açıldıktan sonra, hızlı bir şekilde doğru numune hacimleri elde edilmiştir. DYÜ'lerin (THM, HAA ve AOX) sınıflarını belirlemek için numuneler ekstraksiyon şişelerine aktarılmıştır. Şişelerin açılmasından sonra mümkün olan en kısa sürede serbest bakiye klor ve pH değerleri kontrol edilmiştir.

3.4. Analitik Çalışmalar

3.4.1. THM analizleri

THM analizi USEPA 551,1 sıvı-sıvı ekstraksiyon metoduna göre yapılmış ve gaz kromatografisi ile ölçülmüştür. Ekstraksiyon için 40 ml PTFE kapaklı cam şişeler kullanılmıştır. Organik solvent faz olarak hızlı bir şekilde 8 ml %99,8 HPLC saflığında MTBE eklenmiştir. Daha sonra hem su fazında iyonik şiddeti arttırarak THM'lerin kolay ayrılması hem de MTBE'nin su içerisindeki çözünürlüğünü azaltmak için 8,5 gr NaSO₄ ilave edilmiştir. Ekstraksiyon şişeleri kapatılarak 300 devir/dakika da 15 dakika yatay biçimde karıştırılmıştır. 15 dakika karıştırma süresinden sonra fazların ayrılması için 15 dakika bekletilmiş ve cam pipetler kullanılarak MTBE fazından 2 ml GC viallerine aktarılmıştır. THM ana stoğundan 1000 µg/L stok çözeltisi hazırlanmış ve çeşitli seyreltme oranlarına göre 1, 5, 10, 25, 50 ve 75 µg/L konsantrasyonlarında 6 tane kalibrasyon standartları hazırlanmıştır. Numuneler ve standartlar aynı metoda (USEPA 551,1) göre hazırlanmış ve ECD sahip Agilent 6890 GC ve Agilent Chem-Station yazılım kullanılarak analiz edilmiştir. GC'de kullanılan metot detayları aşağıda açıklanmıştır.

Kolon özellikleri: İç Çap: 0,25 mm, film kalınlığı: 0,25 µm, uzunluk: 30 m, DB-5 (J&W Scientific). Sıcaklık programı: başlangıç fırın sıcaklığı: 35°C, 10°C/dakikalık artışlarla 125°C ve 125°C de 10 dakika, 30°C/dakikalık artışlarla 300°C. Enjektör sıcaklığı 200°C ve detektör sıcaklığı 290°C. Enjeksiyon hacmi: 3 µL. Gazlar: taşıyıcı gaz olarak ultra yüksek saflıkta helyum ve make-up gaz için ise yüksek saflıkta azot gazı kullanılmıştır. Gazların akış hızı; taşıyıcı gaz+make-up gaz: 60 ml/dakika, taşıyıcı gaz: 1,4 ml/dk' dır.

3.4.2. HAA analizleri

HAA analizi USEPA 552,2 sıvı-sıvı ekstraksiyon metoduna göre yapılmıştır. Ekstraksiyon için 40 ml PTFE kapaklı cam şişeler kullanılmıştır. Kloruzlaştırılan numunelerden 25 ml alınmıştır. Numuneye 2 ml sülfürik asit

ve organik solvent faz olarak hızlı bir şekilde 4 ml %99,8 HPLC saflığında MTBE eklenmiştir. Daha sonra hem su fazında iyonik şiddeti arttırarak HAA'ların kolay ayrılması hem de MTBE'nin su içerisindeki çözünürlüğünü azaltmak için 11 gr Na₂SO₄ ilave edilmiştir. Ekstraksiyon şişeleri kapatılarak 200 devir/dakikada 3 dakika yatay biçimde karıştırılmıştır. 3 dakika karıştırma süresinden sonra fazların ayrılması için 5 dakika bekletildikten sonra otomatik pipetler kullanılarak MTBE fazından 3 ml alınıp, 15 ml'lik cam şişelere konulmuştur. Daha sonra alınan bu MTBE fazına 3 ml %10'luk asidik metanol çözeltisi ilave edilmiştir. 100 ml %10'luk asidik metanol çözeltisi için 90 ml metanol içerisine 10 ml sülfürik asit eklenmiştir. 15 ml'lik cam şişeler 2 saat boyunca 50°C'lik su banyosunda bekletilmiştir. 2 saat sonrasında cam şişeler su banyosunda çıkartılarak oda sıcaklığında soğumaya bırakılmıştır. 50°C su banyosundan çıkarılan numunelerin oda sıcaklığında soğuması nedeniyle şişelerin bir kısmının dibinde tuz kristalleri oluşmuştur. MTBE fazının kolay ayrılması için şişelere 7 ml Na₂SO₄ (150 gr/L) ilave edilmiştir. Çökme ve faz ayrımı için biraz bekledikten sonra altta oluşan 7 ml faz alınmıştır. Şişede kalan 3 ml MTBE fazına 1 ml doygun sodyum bikarbonat (NaHCO₃) çözeltisi ilave edilmiş ve her karıştırma 5 saniye olacak şekilde 5 defa karıştırılmıştır. İlk karıştırmadan sonra oluşan gazın çıkışı için şişe kapağı gevşetilmiştir. Karıştırma işleminden sonra iki faz oluşmuştur. Üstte oluşan MTBE fazından 1 ml alınmış ve GC viallerine aktarılmıştır. Karışık HAA ana stoğu kullanılarak çeşitli seyreltme oranlarına göre her bir HAA türü için geniş konsantrasyon aralıklarında değişen (0,1-2000 µg/L) 8 tane kalibrasyon standardı hazırlanmıştır. Numuneler ve standartlar aynı metoda (USEPA 552,2) göre hazırlanıp ECD'ye sahip Agilent 6890 GC ve Agilent Chem-Station yazılım kullanılarak analiz edilmiştir. GC'de kullanılan metot detayları aşağıda açıklanmıştır.

Kolon özellikleri: İç Çap: 0,25 mm, film kalınlığı: 0,25 µm, uzunluk: 30 m, DB-5 (J&W Scientific). Sıcaklık programı: başlangıç fırın sıcaklığı: 45°C ve 45°C de 20 dakika, 5°C/dakikalık artışlarla 140°C, 15°C/dakikalık artışlarla 165°C ve 165°C de 3 dakika. Enjektör sıcaklığı 200°C ve detektör sıcaklığı 290°C. Enjeksiyon hacmi: 2 µL. Gazlar: Taşıyıcı gaz olarak ultra yüksek saflıkta helyum ve make-up gaz için ise yüksek saflıkta azot gazı kullanılmıştır.

Gazların akış hızı; taşıyıcı gaz+make-up 62,2 ml/dakika ve taşıyıcı gaz 2,2 ml/dakikadır.

3.4.3. AOX analizleri

AOX Analizi: USEPA Metot 9020B ve TS EN ISO 9562 metotlarına göre analizler yapılmıştır. AOX analizleri için, Analytik Jena, multi X-2500 cihazı kullanılmıştır. AOX cihazında numuneler otomatik adsorpsiyon sistemine sahip APU 2 ünitesi kullanılarak ISO 9562'e uygun olarak kolon metodu ile ön hazırlama işlemine tabii tutulmuştur. Ön hazırlama işleminde organik halojenler aktif karbon üzerine adsorbe olmaktadır. Ön işlem sonrası, oksijen gaz akışı altında yüksek sıcaklıkta numuneler tam yanma ile okside olur. Organik halojenler hidrojen halojenlere (HX) dönüşür. Sülfürik asit tutucu ile su ve girişim etkisi yapılarak maddeler uzaklaştırılır. HX içeren kurutulmuş ve temiz taşıyıcı gaz, titrasyon hücresine gönderilir. Titrasyon hücresinde otomatik olarak gümüş iyonları ile titrasyon gerçekleştirilir ve ölçüm mikrokulometrik olarak yapılır.

3.4.4. UV absorbansı ve pH

UV absorbansı UV-visible spektrofotometre (UV-1700, Shimadzu) kullanılarak 254 nm'de ölçülmüştür. Ölçümler üçlü olarak yapılmış ve ortalaması alınmıştır. pH ise Elektrometrik metoda (Standard Metot 4500-H+) göre WTW Multi 340i/Set cihazı kullanılarak ölçülmüştür.

3.4.5. Toplam organik karbon (TOK)

Çözünmüş organik karbon analizi, taşıyıcı gaz olarak yüksek saflıkta oksijen kullanan bir TOK-L CPH analizörü (Shimadzu Corp., Kyoto, Japonya) kullanılarak ve SM 5310 B'ye göre yüksek sıcaklıkta yanma metodu uygulanarak analiz edilmiştir. Bu cihaz, yanma tüpü içindeki bir platin katalizör varlığında numunenin yanmasından ortaya çıkan CO₂'yi ölçmek için kızılötesi algılama kullanır. Standartları hazırlamak için potasyum hidrojen ftalat (KHP) (Kat. No. 43, 142-7, %99,99 + %Aldrich) kullanılmıştır. Standart

konsantrasyonlar, 0,1 ila 4 mgC/L arasında değişmiştir; bu, yüksek hassasiyetli bir katalizörün kullanımı için optimum bir aralık olmuştur. Tüm numunelerin ve standartların pH'ı, inorganik karbonun sıyırılmasını kolaylaştırmak için farklı HC1 (0,05 N) çözeltileri ile 2,5-3'e ayarlandı. Numuneler 10 dakika boyunca dağıtılmıştır. Bu işlem, birçok doğal sudaki inorganik karbon konsantrasyonunun organik karbon konsantrasyonundan büyük olması nedeniyle oldukça önemlidir. Çünkü organik karbon konsantrasyonu ÇOK ölçümünün azalmasına neden olabilir. TOK analizörünün minimum tespit seviyesi yaklaşık 0,1 mg/L'dir. Numunelerin hassasiyeti ise genellikle yaklaşık 0,05-0,15 mgC/L arasında gözlenmiştir. Her numuneye standart ölçüm sapmaları ile ilgili olarak en az 3, en fazla 5 kez enjekte edilmiştir. Cihazda periyodik olarak boş kontroller yapılmıştır. Ayrıca toplam azot analizleri toplam azot ölçüm ünitesine sahip olan TOK cihazında yapılmıştır.

3.4.6. Sitotoksisite tahminleri

Farklı DYÜ'lerin ölçülen konsantrasyonlarına dayanarak, sitotoksisite, LC₅₀'ye eşit olan her bir bileşimin konsantrasyonunun toplamı olarak hesaplanmıştır (Denklem (3.1)).

$$\text{Toksisite} \sum_1^i \frac{C_i}{LC_{50,i}} \quad (3.1)$$

LC₅₀ değerlerinin tümü literatürde bildirildiği gibi kullanılmıştır (Plewa vd., 2010, 2011). Araştırılan tüm bileşikler, deneylerde tespit edilmeyen dikloropropanon ve trikloropropanon dışında aynı tahlilde test edilmiştir. Kullanılan tahlil, Çin hamsteri yumurtalık hücrelerine dayanan bir in vitro hücresel toksikolojik tahlildir ve genotoksisite, tek hücreli jel elektroforezi ile ölçülürken sitotoksisite tahmini hücre yoğunluğundaki azalma olarak ölçülmüştür (Plewa vd., 2010, 2011). Tahminlerde kullanılan LC₅₀ değerleri Çizelge 3.3'de verilmiştir.

Çizelge 3.3. Sitotoksisite için LC₅₀ değerleri (Plewa vd., 2010; 2011)

		Sitotoksisite LC ₅₀ (mol/L)
THM	Triklorometan (TCM)	9,2x10 ⁻³
	Bromodiklorometan(BDCM)	1,2x10 ⁻²
	Dibromoklorometan(DBCM)	5,4x10 ⁻³
	Tribromometan(TBM)	4,0x10 ⁻³
HAA	Kloroasetik asit (CAA)	8,5x10 ⁻⁴
	Bromoasetik asit (BAA)	9,6x10 ⁻⁶
	Dikloroasetik asit (DCAA)	7,3x10 ⁻³
	Trikloroasetik asit (TCAA)	2,4x10 ⁻³
	Bromokloroasetik asit (BCAA)	8,4x10 ⁻⁴
	Dibromoasetik asit (DBAA)	5,2x10 ⁻⁴

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. İnsan Vücut Artıklarının Kapalı Yüzme Havuzlarındaki Dezenfeksiyon Yan Ürünlerin Oluşumuna Etkisi

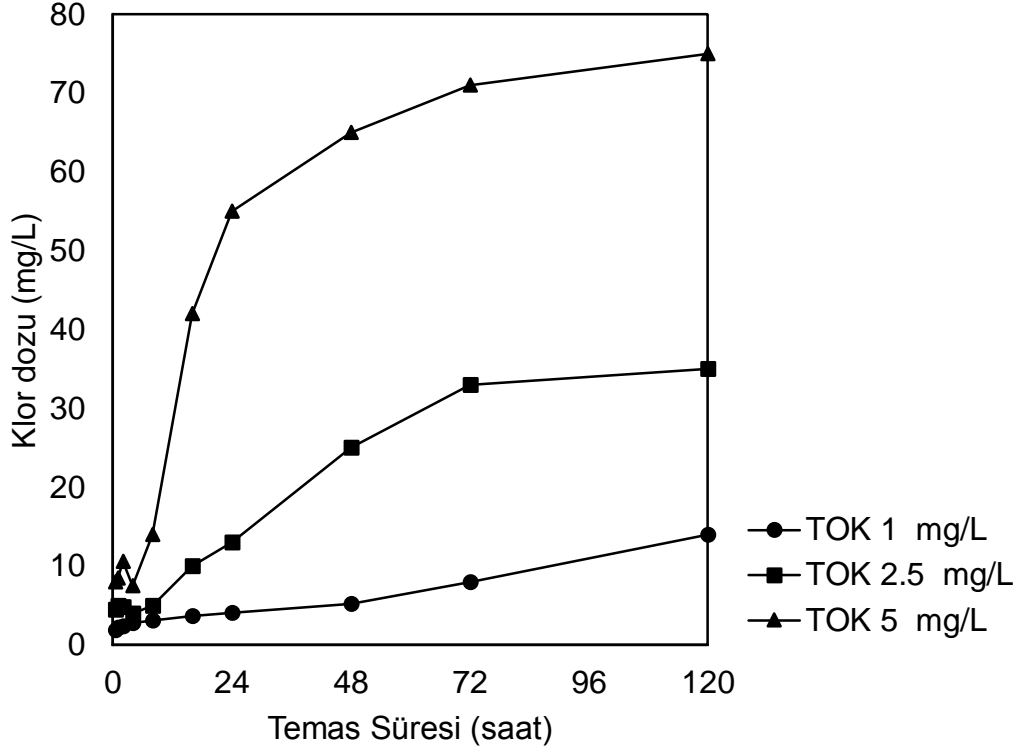
Yüzme havuzlarındaki DYÜ oluşumunun, yüzücülerden gelen organik madde girdisi ve dezenfektanların sürekli eklenmesi nedeniyle arttığı iyi bilinmektedir. Böylece, yüzme havuzlarında dezenfektanlarla reaksiyona girmek için daha fazla insan kaynaklı organikler bulunacaktır. Ancak, yüzme havuzu ortamında DYÜ oluşumu hakkında hala çok şey bilinmemektedir. Bu nedenle, daha fazla organik maddenin havuz suyunda bilinen ve bilinmeyen DYÜ oluşumlarında artışa yol açabileceği varsayılmıştır.

Çalışmanın bu bölümünde, havuz sularında başlıca DYÜ öncülünü temsil eden insan vücut atıkları kullanılarak bilinen DYÜ'lerin (THM ve HAA) ve bilinmeyen DYÜ'lerin oluşumuna odaklanılacaktır. Tüm analizler farklı TOK konsantrasyonlarında (1, 2,5 ve 5 mg/L) ve farklı reaksiyon sürelerinde gerçekleştirilmiştir.

4.1.1. Temas süresi ve TOK düzeylerinin serbest klor ihtiyacı üzerine etkisi

Şekil 4.1, temas süresindeki farklı TOK seviyelerine sahip İVA çözeltilisinin serbest bakiye klor ihtiyacını göstermektedir. Gözleendiği gibi, serbest bakiye klor ihtiyaçları artan reaksiyon süreleriyle ve artan TOK konsantrasyonlarıyla artış göstermiştir. Bu durum reaksiyonların bilinen ve bilinmeyen DYÜ'leri üretmesine izin verecek kadar serbest bakiye klor olduğunu göstermektedir. Şekil 4.1 ilk sekiz saatte tüm TOK seviyeleri için serbest bakiye klor ihtiyacında hafif bir artış olduğunu göstermektedir. Bu süreden sonra Şekil 4.1'e göre farklı temas sürelerine ait deneyler bitene kadar klor ihtiyacında keskin artışlar olduğunu ortaya koymaktadır, bu da mevcut serbest bakiye klor ile reaksiyonlarda İVA çözeltilisinden DYÜ öncüllerinin girişi için bir gecikme süresi olduğunu gösterebilir. Serbest bakiye klor ihtiyacı 120 saatlik bekleme süresinde TOK'un 1'den 2,5 mg/L'ye ve 1'den 5 mg/L'ye artmasıyla

sırasıyla 2 ve 5 kat artış göstermiştir. Klor ihtiyacındaki bu artış, İVA bileşenlerinde bulunan azotlu ve karbonlu bileşiklere olan talebe atfedilmiştir. Bu ihtiyaç, aynı şekilde İVA'nın araştırıldığı daha önceki klorlama çalışmaları ile tutarlıdır (Li ve Blatchley, 2007).



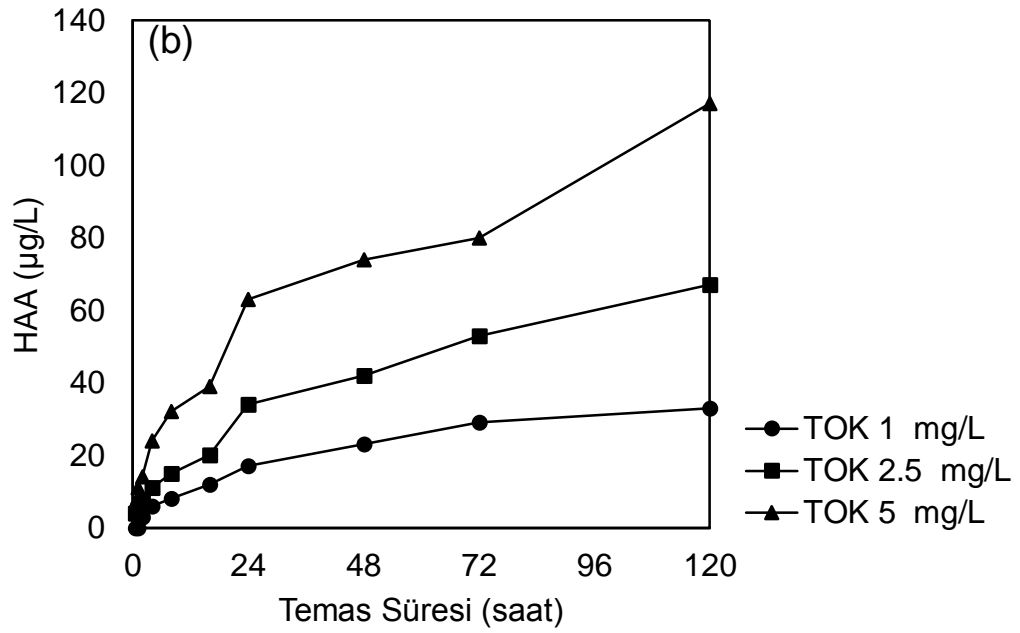
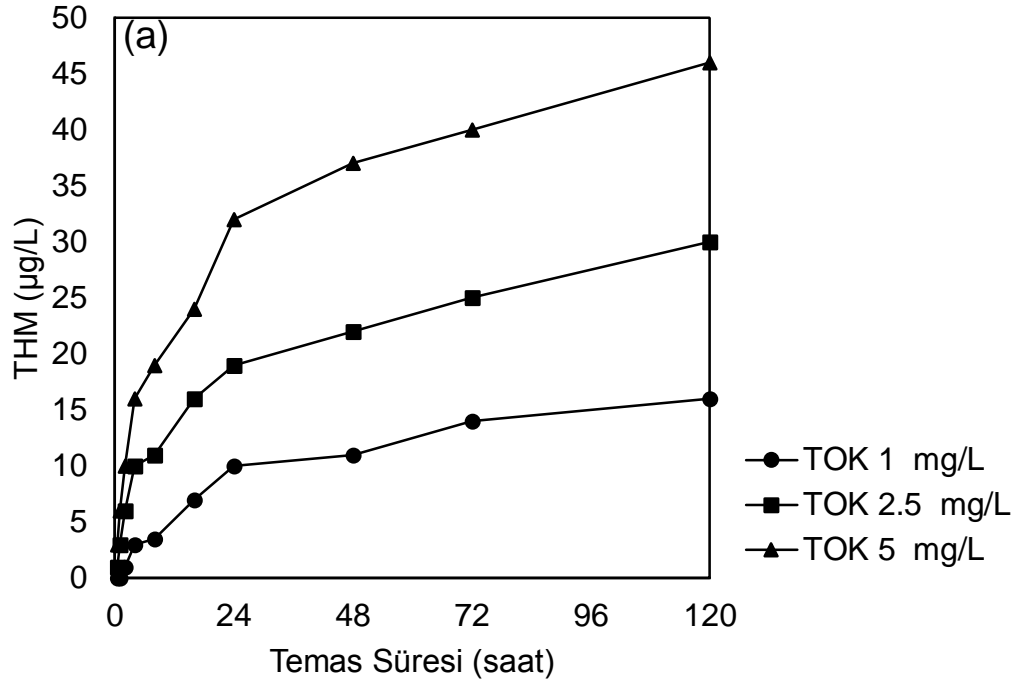
Şekil 4.1. 7,5 pH ve 27 °C sıcaklıktaki İVA çözeltileri için TOK'un serbest klor ihtiyacı üzerindeki etkisi

4.1.2. Temas Süresi ve TOK Seviyelerinin Bilinen Dezenfeksiyon Yan Ürün Oluşumu Üzerindeki Etkisi

Şekil 4.2, klorlama sırasında farklı reaksiyon sürelerinde farklı TOK seviyeleri için THM ve HAA oluşum sonuçlarını sunmaktadır. Beklendiği gibi, İVA çözeltisini hazırlamak için kullanılan saf suda saptanabilir bir bromür iyonu bulunmadığından THM için sadece klorlu DYÜ türlerinin oluşumu gözlenmiştir. Ek olarak, ölçülen 9 HAA arasından genellikle dikloroasetik asit (DCAA) ve trikloroasetik asit (TCAA) konsantrasyonları dikkat çekmektedir. Bu deneylerde, DCAA ile TCAA kütle oranı, DCAA ve TCAA üretmek için aynı potansiyele sahip İVA bileşenlerinden dolayı muhtemelen 1-1,25

arasında değişmektedir. Ayrıca, bu sonuçlar aynı İVA bileşenleri için DCAA ve TCAA kütle oranının yaklaşık 1:1 olduğunu tespit eden bir başka çalışma ile uyumludur (Kanan ve Karanfil, 2011). Bu nedenle, bu çalışmada İVA çözeltisi deneyleri için HAA değerleri DCAA ve TCAA toplamını temsil edecektir.





Şekil 4.2. 7,5 pH, 27 °C sıcaklık ve 0,5 mg/L serbest bakiye klor konsantrasyonuna sahip İVA çözeltileri için (a) THM konsantrasyonlarının, (b) HAA konsantrasyonlarının oluşumu

Şekil 4.2'de gösterildiği gibi THM ve HAA konsantrasyonları, tüm TOK seviyeleri için reaksiyon süresi arttıkça artmıştır. 120 saatlik temas süresinde

İVA çözeltilisinin THM konsantrasyonları TOK seviyeleri 1, 2,5 ve 5 mg/L için sırasıyla 16, 30, ve 46 µg/L'dir. 5 mg/L TOK için THM konsantrasyonları 1 mg/L TOK ile karşılaştırıldığında yaklaşık olarak 3 kat daha yüksek bulunmuştur. Bu durum THM konsantrasyonlarının TOK seviyeleri arttıkça havuz sularında arttığını göstermektedir. İVA'nın organik bileşiklerinin artırılması ile THM oluşumunun arttığı bildirilmiştir (Kanan, 2010; Lahl vd., 1981; Zwiener vd., 2007). ABD'deki 23 halka açık kapalı yüzme havuzunda yapılan bir çalışmada, TOK'un 3'ten 23,6 mg/L'ye yükselmesiyle birlikte THM'lerin 26 ile 213 µg/L arasında değiştiği görülmüştür (Kanan, 2010).

Şekil (4.2.b), İVA çözeltilisinin klorlanması sırasında reaksiyon süresi ve TOK seviyelerinin bir fonksiyonu olarak haloasetik asitlerin (HAA'ler) oluşumunu göstermektedir. THM oluşumunda gözlemlendiği gibi, HAA'ler de reaksiyon süresi ve TOK konsantrasyonlarının yükselmesiyle artış göstermiştir. HAA konsantrasyonları 120 saatlik temas süresinde 1, 2,5 ve 5 mg/L TOK için sırasıyla 33, 67 ve 117 µg/L'dir. 5 mg/L TOK için HAA konsantrasyonu 1 mg/L TOK ile karşılaştırıldığında yaklaşık olarak 3,5 kat daha yüksek bulunmuştur. Bu durum İVA'nın organik bileşiklerinin artmasıyla HAA oluşum potansiyelinin arttığını göstermektedir. ABD'deki 23 halka açık kapalı yüzme havuzunda yapılan çalışmada, TOK'un 3–23,6 mg/L arasında olduğu, HAA'lerin ise 173 - 9005 µg/L arasında olduğu görülmüştür (Kanan, 2010). Ayrıca farklı TOK seviyelerinde İVA çözeltilisi, HAA için THM'lerden daha fazla oluşum sağlamıştır (Ek B2). Bu sonuç daha önce yapılmış çalışmalarla tutarlıdır (Hansen vd., 2012a; Kanan ve Karanfil, 2011). HAA'lerin THM'ler ile karşılaştırıldığında daha yüksek konsantrasyonlar sergilemesi (1) İVA bileşen öncülerinin THM'lerden daha yüksek HAA oluşturma potansiyeli, (2) HAA'lerin sudaki kararlılığı ile zamanla birikme eğilimi (Kanan ve Karanfil, 2011; Lakind vd., 2010) ve (3) yüzme havuzlarındaki nispeten yüksek klor dozlarından kaynaklanmaktadır. Yüksek klor dozları, THM'ler üzerinde HAA'lerin oluşumunu desteklemektedir (Singer, 1994).

Genel olarak, bilinen DYÜ'lerin (THM ve HAA) oluşumu TOK seviyesinin artışıyla artmıştır. TOK değerleri yüzme havuzundaki DYÜ oluşumunun yüzücü yükü ile bağlantılı olduğunu doğrulamaktadır. Ancak, DYÜ

oluşumdaki artış TOK konsantrasyonlarındaki artışla orantılı değildir. Çizelge 4.1'den, Cl₂/TOK dozundaki artışa rağmen, THM ve HAA artışlarının artan TOK konsantrasyonları ile azaldığı bulunmuştur. Oluşumdaki düşüş, İVA bileşenlerinin klor ile sürekli tepkimesine ve diğer yan ürünlerin oluşmasına atfedilmiştir. Dahası bu durum, İVA çözeltisinde bulunan diğer organik N-bileşiklerin THM ve HAA öncülleriyle rekabet eden klor tüketiminden kaynaklanmaktadır (Schmalz vd., 2011). Diğer taraftan, tüm TOK konsantrasyonlarındaki benzer HAA/THM oranları, İVA çözeltisindeki THM ve HAA öncülerinin benzer özelliklere sahip olduğunu göstermektedir.



Çizelge 4.1. İVA çözeltilerindeki farklı klor/toplam organik madde oranı için trihalometan (THM), haloasetik asit (HAA) ve AOX oluşumları

TOK (mg/L)	Enjekte edilen Cl ₂ (mg/L)	Cl ₂ /TOK	Birim TOK Başına THM Oluşumu (µg/mg.C)	Birim TOK Başına HAA Oluşumu (µg/mg.C)	HAA/THM	Birim TOK Başına AOX Oluşumu (µg/mg.C)
1	13	13	16	33	2,06	124
2,5	35	14	12	26,8	2,23	97,2
5	75	15	9,2	23,4	2,54	95,2

120 saatte ve TOK değeri 1 mg/L iken nispeten bilinen DYÜ'lerin oluşumu THM/TOK için 16 µg/mg ve HAA/TOK için ise 33 µg/mg'dır. Fakat Kanan ve Karanfil (2011) tarafından yapılan çalışmada aynı İVA çözültisi için klorlama yapılmasına rağmen oluşum sonuçları (THM/TOK=21 µg/mg ve HAA/TOK=34 µg/mg) oldukça yüksek çıkmıştır. Oluşan DYÜ/TOK seviyelerinin yüksek oranı, bu çalışma ile karşılaştırıldığında daha yüksek miktarda dezenfektan dozlaması (50 mg Cl₂/mg TOK) ile ilişkilidir (Şekil 4.1). Klor/TOK oranına bakılmaksızın, her iki çalışmada da İVA bileşenlerinin klorlanması sırasında HAA'lar THM'lerden daha yüksek oluşum göstermiştir.

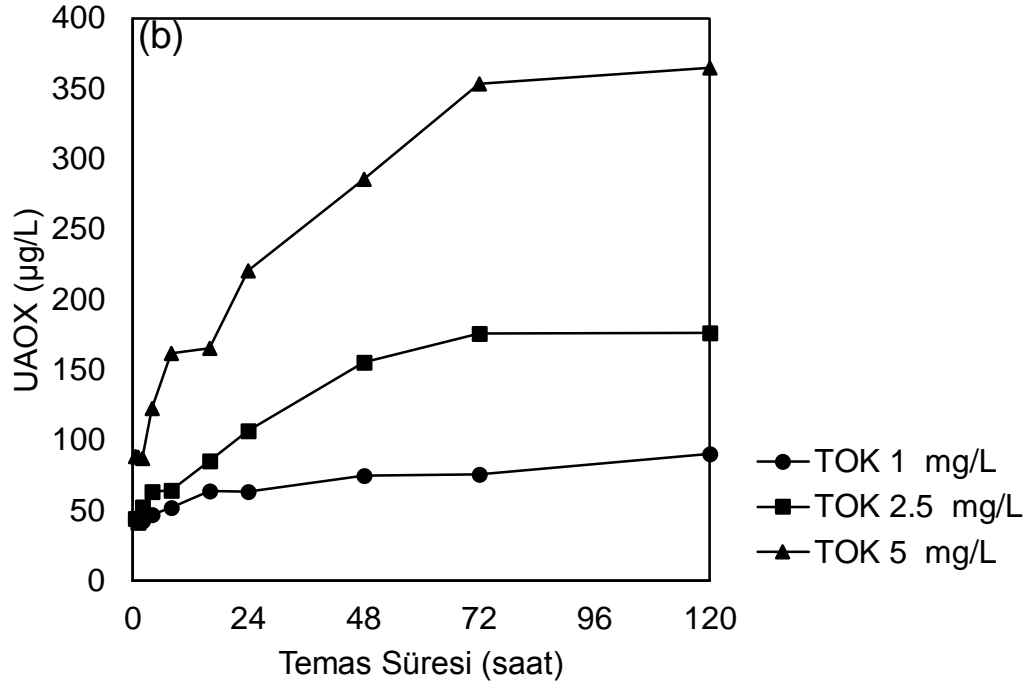
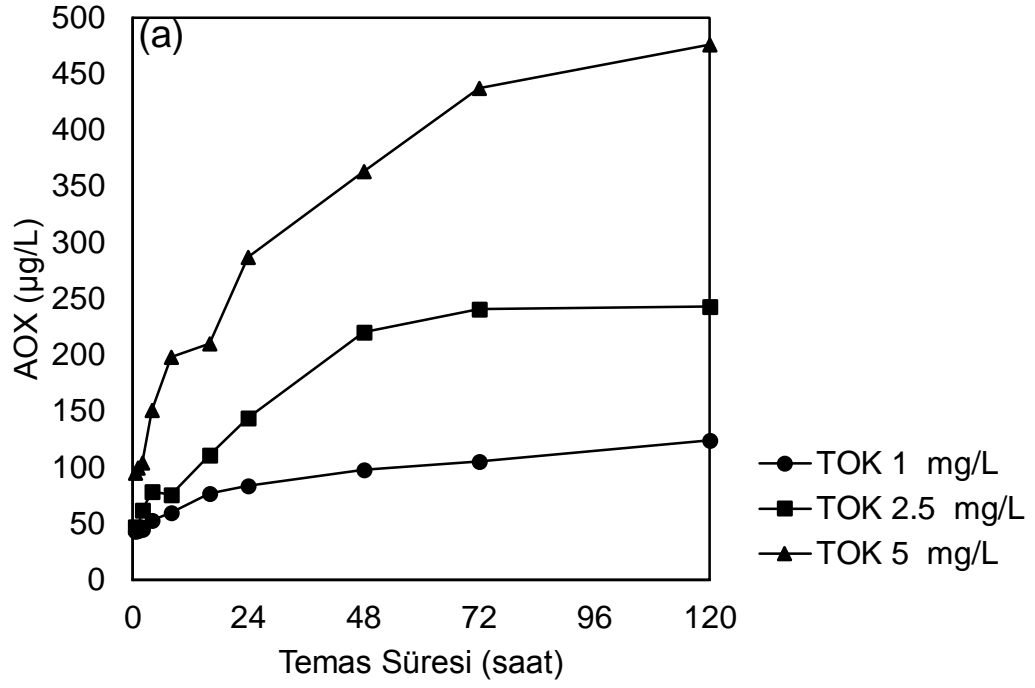
Genel olarak İVA bileşenlerine ait yüksek konsantrasyonlar ve klor ihtiyaçları ile daha yüksek THM ve HAA oluşumları bildirilmiştir. Bu nedenle DYÜ öncülerinin girişi havuz kullanıcılarının hijyenine dikkat etmesiyle (havuza girmeden önce duş alınması) azaltılabilir. Bu durum havuzlarda oluşabilecek DYÜ oluşumlarını önemli derecede azaltacaktır.

4.1.3. Bilinmeyen DYÜ Oluşumu Üzerine Temas Süresi ve TOK Düzeylerinin Etkisi

Genel AOX oluşumu Şekil 4.3.a'da gösterildiği gibi TOK seviyeleri arttıkça artmıştır. 120 saatlik reaksiyon süresi için TOK seviyeleri 1 mg/L'den 2,5 mg/L ve 5 mg/L'ye yükseldiğinde, AOX konsantrasyonları sırasıyla 124 µg/L'den 243 µg/L ve 476 µg/L'ye yükselmiştir. Bu durum, İVA bileşiklerinin klorlama sırasında havuz sularında iyi bir AOX öncüsü olduğunu göstermektedir. Benzer sonuçlar diğer araştırmacılar tarafından da gözlenmiştir (N. Cimetere vd., 2014; Glauner vd., 2005). Glauner vd., (2005), daha fazla sayıda yüzücünün bulunduğu havuzların daha yüksek TOK konsantrasyonu ile sonuçlanabileceğini ve bunun da AOX oluşum potansiyelinin artmasına neden olabileceğini bildirmişlerdir. Cimetiere ve De Laat (2014), TOK seviyeleri ve klor talebi arttığında AOX oluşumunda da bir artış gözlemiştir. Ancak, AOX oluşumundaki artış, TOK konsantrasyonlarındaki artışla orantılı değildir (Çizelge 4.2). Cl₂/TOK dozundaki artışa rağmen artan TOK konsantrasyonları ile AOX veriminin azaldığı bulunmuştur. Bu durum THM ve HAA'lerin öncülleri ile rekabet eden

amonyak ve diğer organik N-bileşiklerinin klor tüketiminden kaynaklanabilir. Amonyum iyonları arasında özellikle üre, asidik ve nötr pH seviyelerinde etkin N-DYÜ öncülleri olarak rapor edilmiştir (Schmalz vd., 2011). Bu nedenle, İVA çözeltisindeki üre ve inorganik bileşikler, diğer DYÜ'lerin oluşumunu arttırabilir. Başka bir ifadeyle, AOX verimindeki bir düşüş diğer halojenli DYÜ'lerin oluşumuyla ilişkilendirilebilir.





Şekil 4.3. 7,5 pH, 27 °C sıcaklık ve 0,5 mg/L serbest bakiye klor konsantrasyonuna sahip İVA çözeltileri için (a) AOX konsantrasyonlarının, (b) UAOX konsantrasyonlarının oluşumu

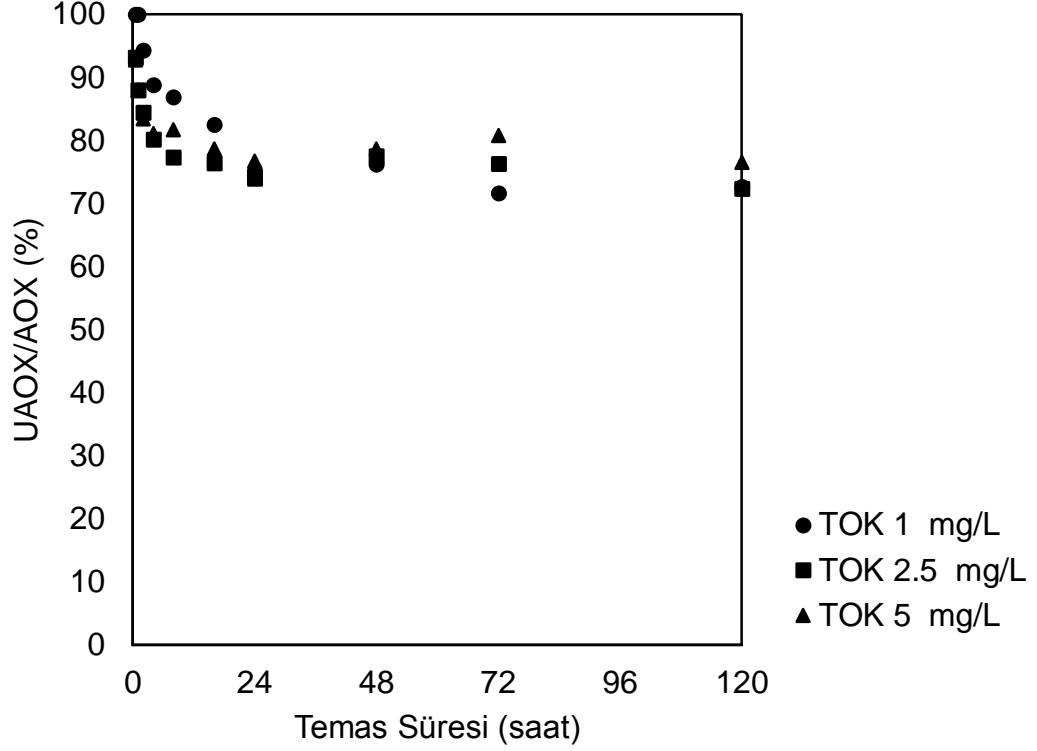
Havuz suyunun klorlanması sırasında bilinmeyen DYÜ'lerin (UAOX) oluşumu literatürde önemli ölçüde incelenmemiştir. UAOX, AOX ile ölçülen DYÜ'lerin klor-eşdeğer konsantrasyonlarının toplamı arasındaki farktan hesaplanmıştır. Çalışmanın bu bölümü, UAOX oluşumundaki reaksiyon süresi ile İVA çözeltisinden gelen farklı TOK seviyelerinin etkisine odaklanmış ve sonuçlar Şekil 4.3.b'de gösterilmiştir. UAOX seviyesinin oluşumu, birkaç saat içinde başlangıçtaki hızlı aşamayı, devamında ise daha düzenli olarak artan aşamayı göstermiştir. UAOX konsantrasyonu artan reaksiyon süresi ve TOK seviyeleri ile artış göstermiştir. Bu durum aynı zamanda bilinen DYÜ ve AOX konsantrasyonları ile tutarlıdır. 120 saatlik reaksiyon süresinde TOK konsantrasyonunun 1 mg/L'den 2,5 mg/L ve 5 mg/L'ye yükselmesiyle birlikte UAOX konsantrasyonları sırasıyla 90 µg/L'den 176 µg/L ve 364 µg/L'ye yükselmiştir. 1 mg/L TOK seviyesi için gözlenen UAOX konsantrasyonu TOK seviyesinin 5 mg/L yükselmesi ile yaklaşık olarak 4 kat daha artmıştır. İVA bileşiklerinin ve daha fazla UAOX oluşturmak için artan TOK seviyelerine sahip olan klorun bu olgusu, İVA solüsyonu içinde reaksiyona giren bileşiklerdeki değişikliklerle yorumlanabilir. Havuz suyu içerisindeki farklı TOK kesirlerinin çeşitli DYÜ oluşum potansiyellerine sahip olduğu bilinmektedir (Glauner vd., 2005). Ayrıca Schmalz vd. (2011), üre ile klorun uzun tepkime süresinde daha fazla DYÜ ürettiğini bildirmiştir. Bilinen DYÜ ve AOX veriminin aksine UAOX oluşumu, farklı öncülleri bulunan bilinmeyen yan ürünlerin oluşumunun ölçüldüğünü gösteren net bir eğilim göstermemiştir (Çizelge 4.2). Genel olarak, İVA bileşenlerinin farklı reaktif organik maddeleri, farklı DYÜ oluşturma potansiyeli ile ilişkilidir.

Çizelge 4.2. İVA çözeltilerinde farklı klor toplam organik madde oranı için AOX ve UAOX verimleri

TOK (mg/L)	Enjekte edilmiş Cl ₂ (mg/L)	Cl ₂ /TOK	AOX (µg/L)	Birim TOK Başına AOX Oluşumu (µg/mg.C)	THM 'den gelen klor miktarı (µg/L)	HAA 'den gelen klor miktarı (µg/L)	Bilinmeyen DYÜ miktarı (µg/L)	Bilinmeyen DYÜ miktarı (µg/L)
1	13	13	124	124	14	20	90	90
2,5	35	14	243	97,2	27	40	176	70,4
5	75	15	476	95,2	41	71	364	72,8

4.1.4. UAOX/AOX oranı

Farklı TOK seviyeleri ve farklı reaksiyon süreleri için bilinmeyen AOX'un bilinen AOX'a oranı Şekil 4.4'de gösterilmiştir. Çeşitli TOK seviyeleri ile İVA çözeltilisinin klorlanması sırasında, UAOX/AOX oranı reaksiyon süreleri ile azalmıştır. Reaksiyon süresi arttıkça, UAOX/AOX oranı ilk 8 saat içinde hızla düşmüş ve kalan saatler için ise en düşük değere kadar düşmüştür. 120 saatlik reaksiyon süresinde UAOX/AOX oranı, 1 mg/L, 2,5 mg/L ve 5 mg/L TOK konsantrasyonu için sırasıyla %72, %72 ve %76 oranlarında bulunmuştur. DYÜ'lerin oluşumu, başlangıçta daha fazla bilinmeyen DYÜ üretmek için İVA bileşikleri ve serbest klor arasında bir dizi reaksiyon yoluyla meydana gelirken, bilinen DYÜ (THM ve HAA) ürünleri, daha uzun temas süresi ve daha fazla klor ile devamında gerçekleşen reaksiyonlardan oluşmuştur. Hua ve Reckhow (2007), UAOX ile AOX oranının klorlama sırasında artan reaksiyon süresi ve artan sıcaklık ile azaldığını bildirmiştir. Bu durum, klor ve İVA bileşikleri arasındaki reaksiyonların, bu çalışmada diğer DYÜ'lerin oluşumuna rağmen ölçülen HAA ve THM'lere göre kararlı son ürünlere doğru yönlendirdiğini ve havuz sularında önemli miktarda bilinmeyen DYÜ oluşturduğunu göstermektedir. Aynı zamanda sonuçlar İVA çözeltilerinde bilinen öncülerin aynı olduğunu ve daha fazla DYÜ oluşturmak için yüksek beceriye sahip olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.4. 7,5 pH, 27 °C sıcaklık ve 0,5 mg/L serbest bakiye klor konsantrasyonu için İVA çözeltilerinin klorlanması sırasındaki UAOX/AOX oranları

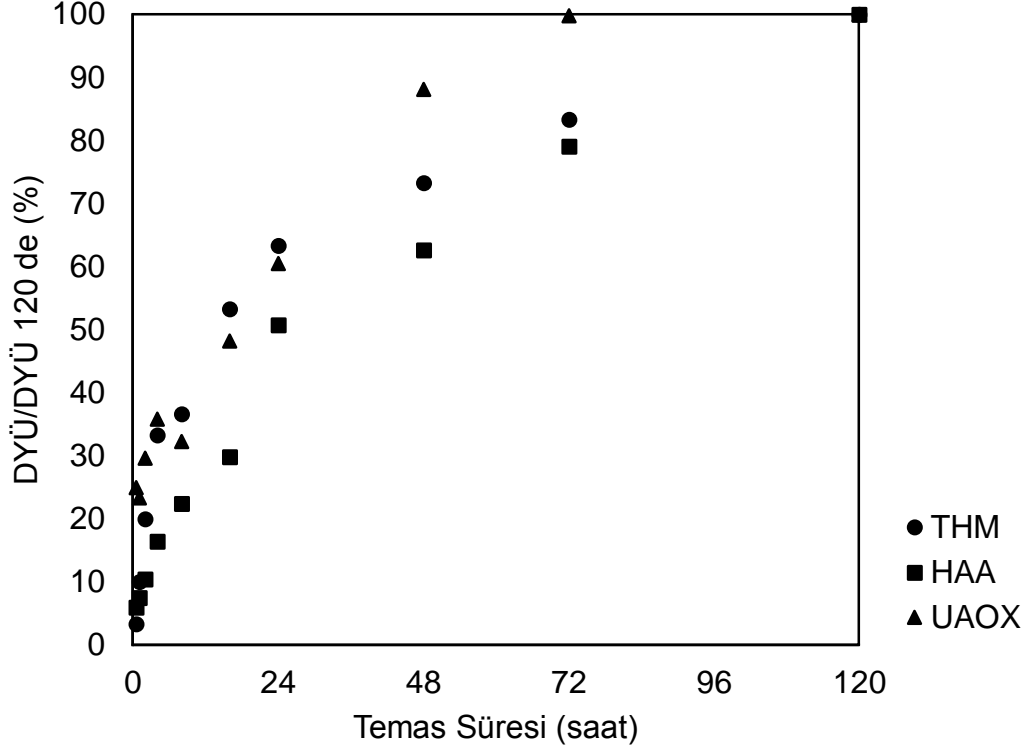
Çizelge 4.3, 7,5 pH için DYÜ'lerin AOX dağılımını ve 120 saatlik temas süresini göstermektedir. Absorplanabilir organik halojenler (AOX) için THM ve HAA'deki halojenlerin toplam kütle katkısı İVA çözeltileri için tüm TOK seviyelerinde sırasıyla %9-12 ile %15-17 arasındadır. Cimetiye ve De Laat (2014), AOX'a ait THM'lerin ve HAA'lerin sırasıyla %4,96-6,16 ve %21,8-27,1 arasında değiştiğini bildirmişlerdir.

Çizelge 4.3. 7,5 pH, 27 °C sıcaklık ve 120 saat bekleme süresinde İVA çözeltileri için THM ve HAA'in AOX'a oranı

TOK (mg/L)	THM-AOX	HAA-AOX
1	12	16
2,5	11	17
5	9	15

4.1.5. DYÜ oluşum kinetikleri

Glauner vd. (2005), tam ölçekli havuz sularındaki çözülmüş organik karbon (ÇOK) konsantrasyonunun artmasından iki gün sonra bir THM pikinin ortaya çıktığını gözlemişlerdir. Bu nedenle, ilk temas süreleri boyunca herhangi bir ilave arıtma görmeden DYÜ türleri üzerinde havuz suyu sirkülasyon sisteminin etkisi, henüz tam olarak anlaşılmamıştır. Bundan dolayı çeşitli DYÜ oluşum kinetiklerini daha net anlamak ve yüzme havuzlarındaki DYÜ türlerinin kontrol stratejilerini geliştirmek için daha fazla çalışma yapılması gerekmektedir. Bu kısımdaki deneyler, bilinen DYÜ'lerin (THM ve HAA) ve bilinmeyen DYÜ'lerin oluşum kinetiğini belirlemek için üç farklı TOK seviyesinde İVA çözeltisi ile gerçekleştirilmiştir. 2,5 mg/L TOK'da çeşitli DYÜ'lerin oluşum kinetiğinin bir karşılaştırması araştırılmış ve her bir DYÜ sınıfının konsantrasyonları, 120 saatlik temas süresinde o sınıfın konsantrasyonu ile normalleştirilmiştir. Şekil 4.5'de gösterildiği gibi, bilinen DYÜ'ler temas süresinin ilk 4 saatinde oluşturulmuştur. Sürekli temas süresi ile İVA bileşenleri, ek miktarda klor ile yoğun şekilde reaksiyona girmiş, daha fazla öncül madde, bilinen DYÜ'leri oluşturmak üzere çözülmüştür. İlk 4 saat içinde sırasıyla THM ve HAA'lerin yaklaşık %33 ve %16'sı oluşturulmuştur. Ancak, sırasıyla THM ve HAA'in %38 ve %52'sinin havuz suyunda 3 mg/L TOK seviyesi için 4 saatte oluştuğunu bildirmiştir. Bu durum, çalışmalarda kullanılan daha yüksek klor ihtiyaçlarına bağlı olarak bu çalışmadan daha yüksek sonuçlara işaret etmektedir. HAA oluşumunun daha yavaş olması, su döngüsünde arıtma prosesleri tarafından öncüllerin giderilmesi için daha fazla zamanın olduğunu göstermektedir. HAA türlerine göre, sıcaklığın DCAA ve TCAA oluşumu üzerindeki etkisi paraleldir.



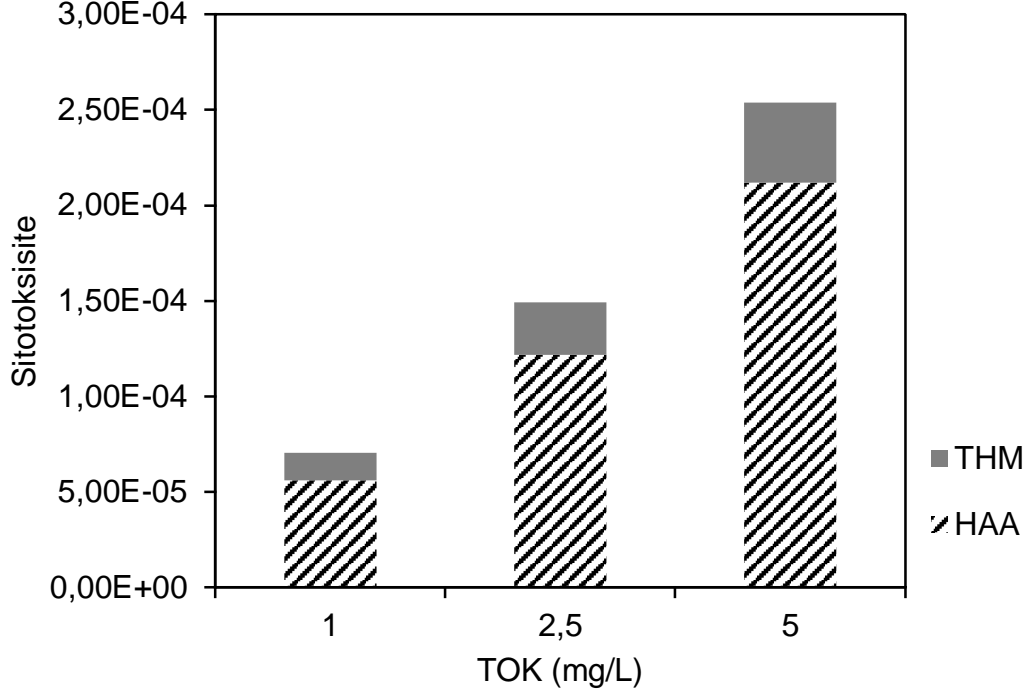
Şekil 4.5. 7,5 pH, 27 °C sıcaklık, 2,5 mg/L TOK ve 0,5 mg/L serbest bakiye klor konsantrasyonları için İVA çözeltisindeki DYÜ'lerin oluşum kinetikleri

THM ve HAA'lerden daha hızlı olarak UAOX kinetiği ilk 4 saat içinde %36 seviyelerine ulaşmıştır. Benzer şekilde, Hua ve Reckhow (2007), UAOX'in kaynak suyu deneylerinde trihalometan ve asetik asitlerden daha hızlı oluşum kinetiği gösterdiğini bildirmişlerdir. Ayrıca, Şekil 4.5'te gösterildiği gibi UAOX'in oluşum oranının ilk 0,5 saat içinde THM ve HAA'lerden daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Temel olarak THM'ler için bazı DYÜ'lerin oluşum kinetiğini rapor eden çalışmalar bulunmaktadır. Zamanın ve klor ihtiyacının bir fonksiyonu olarak THM oluşumu önerilmiştir, bireysel olarak THM türlerinin oluşum kinetiği çalışılmıştır. Çoğu araştırmacının ortak gözlemine göre, ilk 30-100 dakika boyunca THM oluşumu hızlı, devamında ise yavaş bir şekilde artan eğilimdedir. HAA'lerin oluşumunun kinetiği de araştırılmıştır. THM oluşum kinetiğine benzer şekilde HAA için de hızlı bir başlangıç ve devamında yavaş ama artan eğilimde olduğunu bildirmişlerdir. Fakat THM ve HAA için reaksiyon hızlarının farklı olduğu gözlenmiştir. Farklı bir çalışmada çelişkili sonuçlar bildirilmiştir. Başka bir deyişle, HAA ve THM verimleri yavaş başlangıç oranıyla birlikte sürekli olarak artış göstermiştir. Bunun nedeni

muhtemelen DYÜ'nün yavaş bir öncüsü gibi görünen tortulardan gelen klorlu fulvik asitten kaynaklanmaktadır. Benzer eğilimler 1 mg/L ve 5 mg/L TOK konsantrasyonuna sahip İVA çözeltisi için de gözlenmiştir.

4.1.6. Sitotoksikite tahminleri

Yüzücü sağlığı üzerinde bilinen DYÜ oluşumunun etkisini değerlendirmek için, bir başka tabirle 120 saatlik temas süresinde farklı TOK seviyeleri için klorlu İVA çözeltilerinin sitotoksikite tahminleri Denklem (1) kullanılarak materyal ve yöntem kısmında tarif edildiği gibi yapılmıştır. TOK seviyelerinin 1 mg/L'den 2,5 mg/L ve 5 mg/L'ye yükseltilmesiyle, sitotoksik potansiyelleri Şekil 4.6'da gösterildiği gibi artmıştır. THM'lerin genel çözelti toksisitesine katkısı, HAA'lere kıyasla ihmal edilebilir düzeydedir. Ancak, THM toksisitesinin mutlak değeri, Şekil 4.6'da gösterilen artan TOK seviyeleri ile artmıştır. Liviak vd. (2010), musluk suları ve havuz suları arasında trihalometan konsantrasyonlarının benzer olduğunu ve bu nedenle, epidemiyolojik çalışmalarda maruziyeti izlemek için trihalometanlar kullanılmasının iyi bir ölçüm olmayacağını bildirmişlerdir.



Şekil 4.6. 7,5 pH, 27 °C sıcaklık, 0,5 mg/L serbest bakiye klor konsantrasyonu ve 120 saat bekleme süresinde klorlu İVA çözeltilisinin sitotoksosite tahminleri

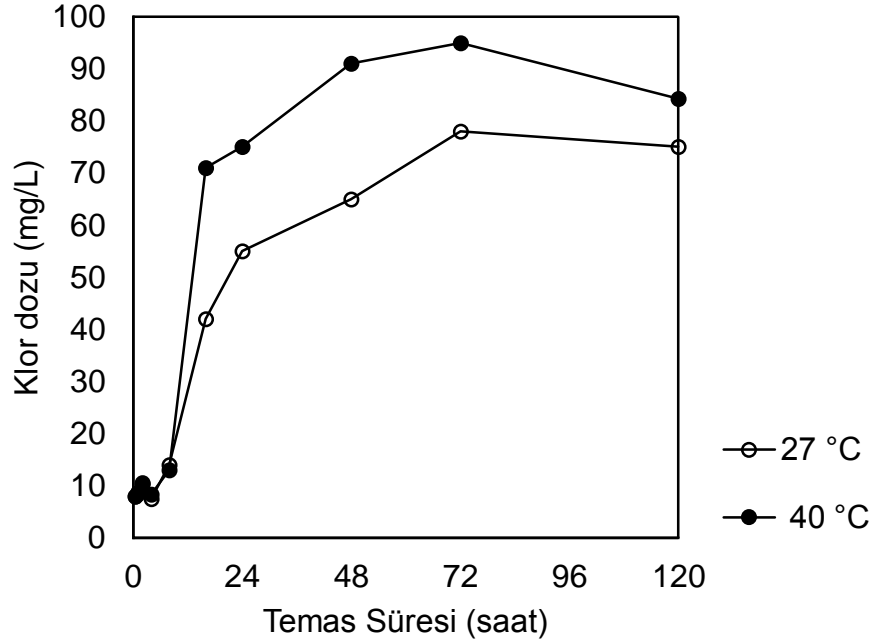
Genel olarak, TOK seviyelerindeki azalma havuz sularındaki toksik yan ürünlerin seviyesini azaltabilir. Bu durum bazıları klorlamadan sonra toksik ajanlara dönüştürülen kozmetik ve kişisel bakım ürünlerinin azaltılmasıyla sağlanabilir. Havuz suyunun sirkülasyonu sırasında organik karbon, arıtma sistemi ile giderilebilir. Toksik DYÜ öncülerinin azaltılmasındaki öneminden dolayı, yüzücüler suya girmeden önce duş alarak hijyenik davranışlarını geliştirmeye teşvik edilmelidir ve bir havuzda idrar yapmanın olası zararları hakkında kullanıcılara bilgi verilmelidir.

4.2. İnsan vücut artıklarının serbest ve çocuk havuzlarındaki DYÜ oluşumuna katkısı.

Havuzlarda görülen yüksek sıcaklıklar, herhangi bir egzersiz hareketi yapmadan bile, yüzücüden salınan ter miktarının artmasına yol açmaktadır (Keuten vd., 2014). Bu nedenle, tezin bu bölümü bilinen ve bilinmeyen DYÜ oluşumları üzerinde sıcaklık ve temas süresi değişkenlerinin de etkisini belirlemek için öncelikli olarak İVA çözeltilisinin kullanımına odaklanmıştır.

4.2.1. Temas Süresi ve Sıcaklığın Serbest Klor İhtiyacı Üzerine Etkisi

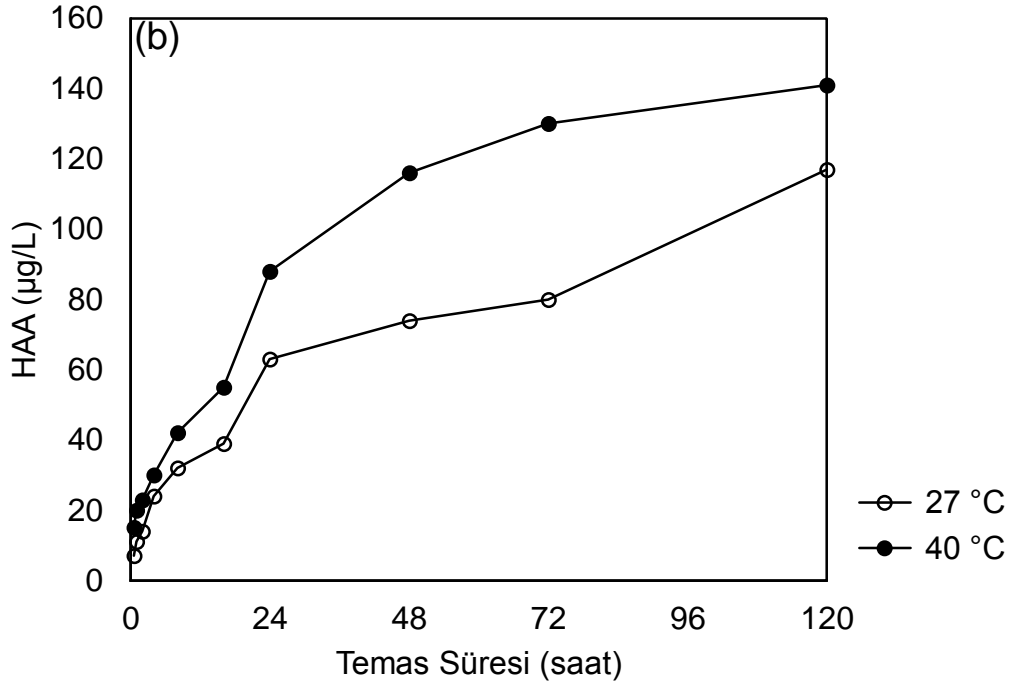
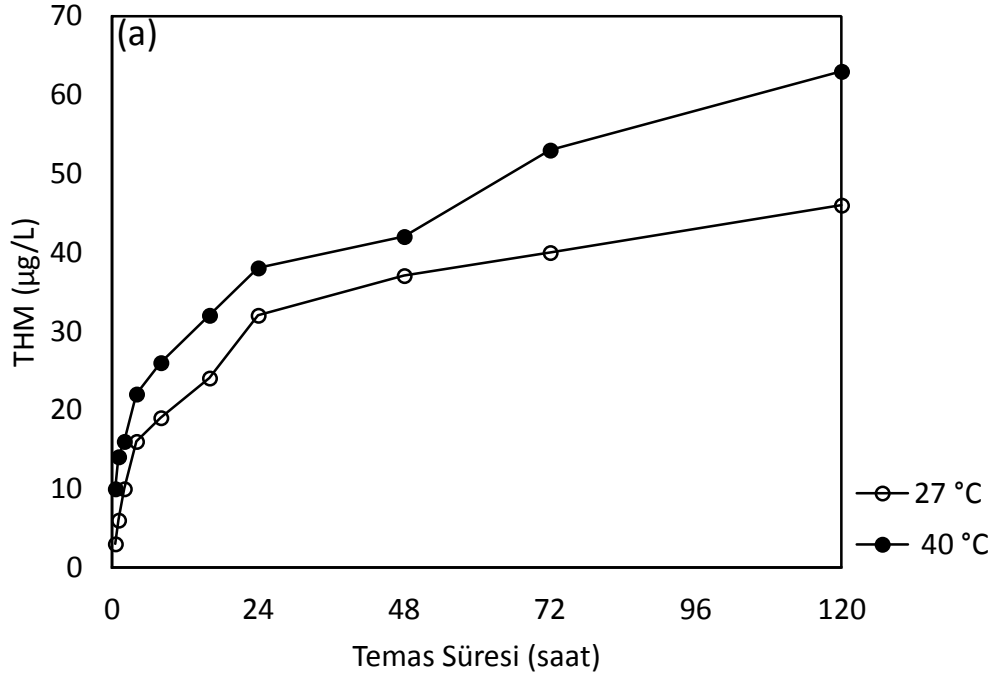
Şekil 4.7, tüm temas süreleri için 27°C ve 40°C sıcaklıklarda 5 mg/L TOK seviyesine ait serbest klor ihtiyacını göstermektedir. Genel olarak gözleendiği gibi, serbest klor ihtiyacı artan reaksiyon süresi ve sıcaklık ile artmıştır. Bununla birlikte, Kanan ve Karanfil (2011), sıcaklığın 26°C'den 40°C'ye yükselmesiyle, klor ihtiyacının aynı İVA bileşenlerini kullanarak %14 oranında arttığını göstermiştir. Gözlenen yüksek klor ihtiyacı, 1 mg/L TOK konsantrasyonu ile karşılaştırıldığında tez çalışmasından daha yüksek (5 mg/L) TOK konsantrasyonu ile ilişkilendirilmiştir. Genel olarak, daha yüksek sıcaklığa sahip havuz suları, daha yüksek oranda klor parçalanmasına yol açmaktadır. Bundan dolayı klor ihtiyacını karşılamak ve havuz suyundaki serbest bakiye kloru sağlamak için nispeten daha yüksek dozlarda klor kullanılmaktadır (Richardson vd., 2010; Weisel vd., 2009).



Şekil 4.7. 7,5 pH ve 5 mg/L TOK konsantrasyonu için İVA çözeltisindeki sıcaklığın serbest bakiye klor ihtiyacına etkisi

4.2.2. Sıcaklık ve Temas Süresinin Bilinen Dezenfeksiyon Yan Ürünleri Üzerine Etkisi

Şekil 4.8a, TOK seviyesi 5 mg/L olan İVA çözeltisi için klorlama sırasında farklı reaksiyon sürelerinde ve iki farklı sıcaklıkta (27°C ve 40°C) THM ve HAA oluşumundan elde edilen sonuçları göstermektedir. Görüldüğü gibi, THM ve HAA konsantrasyonları artan reaksiyon süresi ve artan sıcaklık ile artmıştır. THM konsantrasyonu, 120 saatlik temas süresinde sıcaklığın 27°C'den 40°C' çıkmasıyla İVA çözeltisi için %27 oranında artış göstermiştir. Ancak literatürde THM oluşum oranının 40°C'de 26°C'ye kıyasla 2 kat yüksek olduğu bildirilmiştir (Kanan, 2010). Bu yüksek THM oranı, tez çalışmasında kullanılan düşük klor dozu ve TOK konsantrasyonu (5 mg/L) ile karşılaştırıldığında yüksek serbest klor dozu (50 mg/L) ve TOK konsantrasyonu (6 mg/L) ile ilişkilendirilebilir.



Şekil 4.8. 7,5 pH ve 5 mg/L TOK konsantrasyonu için İVA çözeltisindeki (a) THM konsantrasyonlarının (b) HAA konsantrasyonlarının oluşumu

Şekil 4.8 ise İVA çözeltisinin klorlanması sırasında reaksiyon süresi ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak haloasetik asitlerin (HAA) oluşumunu

göstermektedir. HAA konsantrasyonu, 120 saatlik temas süresinde sıcaklığın 27°C'den 40°C' çıkmasıyla İVA çözültisi için %17 oranında artış göstermiştir. Laboratuvar bazlı simülasyon çalışmalarında HAA seviyelerinin 40°C'de 26°C'ye kıyasla %60 daha yüksek olduğu gösterilmiştir (Kanan, 2010). Benzer şekilde Yang vd. (2016) tarafından gerçekleştirilen bir diğer çalışmada sıcaklık seviyesi 25 °C'den 40 °C'ye yükselmesiyle THM konsantrasyonunun iki kat ve daha fazla arttığı bildirilmiştir. THM ve HAA sonuçlarından, THM oluşumunun sıcaklık değişimlerine HAA oluşumundan daha hassas olduğu gözlenmiştir. Bu durum muhtemelen HAA'lerin ilgili THM'lere termal dekarboksilasyonundan kaynaklanmaktadır. Ayrıca, THM ve HAA konsantrasyonlarının artan eğilimi, serbest klor ihtiyacındaki artışla uyumlu bulunmuştur (bkz. bölüm 4.2.1). Serbest klorun farklı sıcaklıklardaki organik maddelerle olan reaksiyon hızı, iki rekabet eden etkiden etkilenmiştir. Bunlar; serbest klor iyonlaşması ve serbest klor ile organik maddeler arasındaki reaksiyon verimliliğidir. Hızlandırılmış reaksiyon verimi, indirgenmiş serbest klorun yüksek sıcaklıklarda iyonizasyon yoluyla olumsuz etkisini ortadan kaldırır, dolayısıyla yüksek DYÜ'ler ile sonuçlanır.

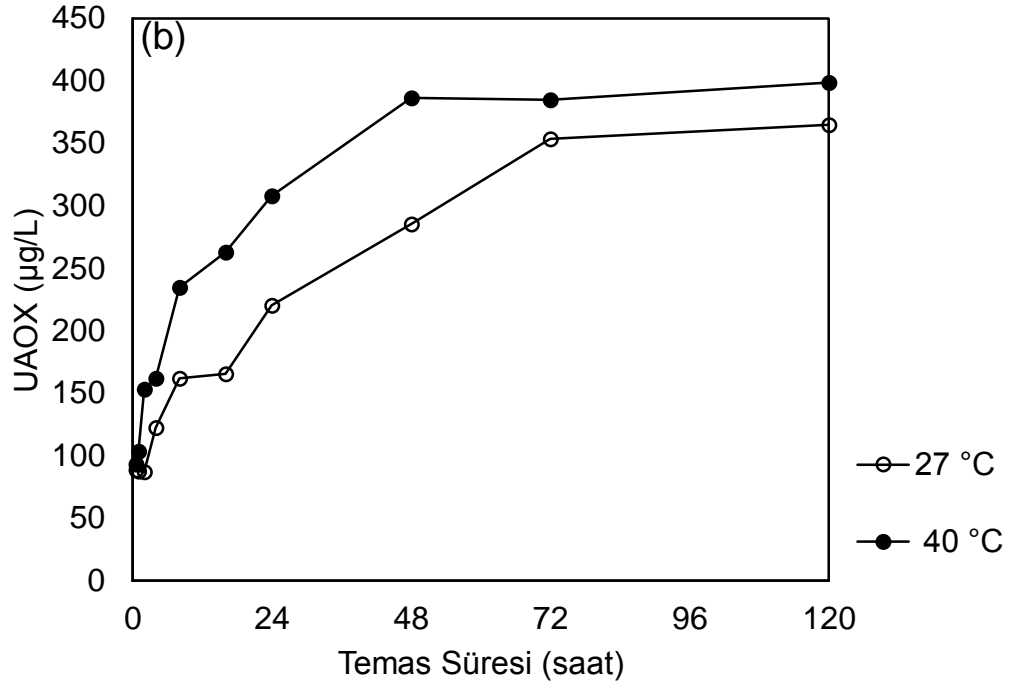
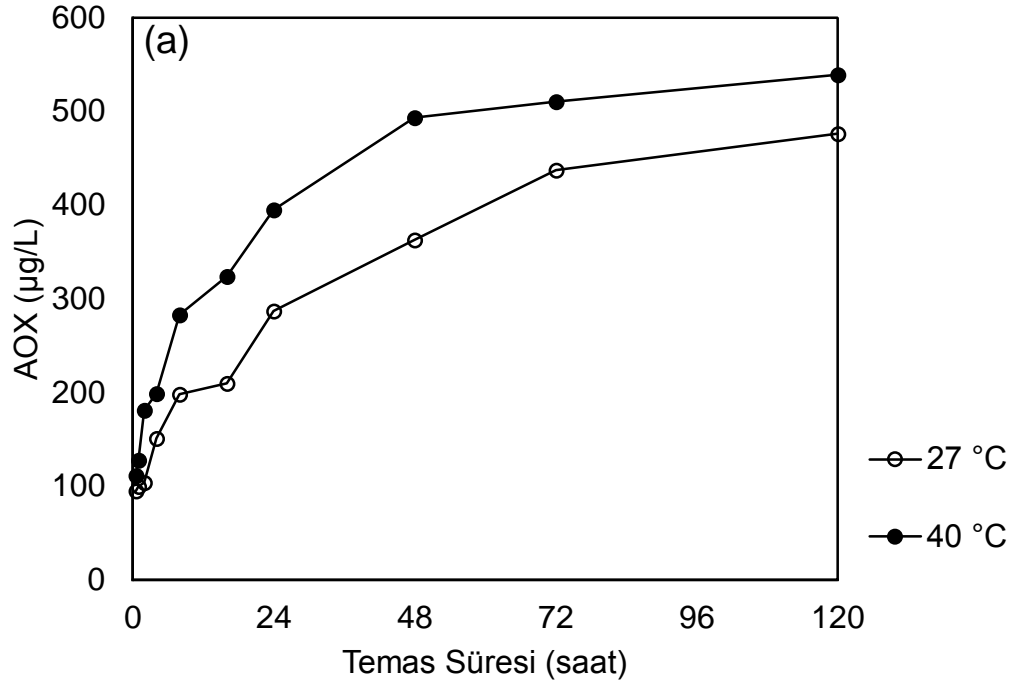
Genel olarak artan sıcaklığın bilinen DYÜ oluşumunu arttırdığı bulunmuştur. Bu yüzden özellikle yüksek sıcaklık gerektiren havuzların (spa, hidroterapi gibi) sıcaklık kontrolü hem yüzücü konforunu hem de DYÜ oluşum potansiyelini dikkate almalıdır.

4.2.3. Sıcaklık ve Temas Süresinin Bilinmeyen Dezenfeksiyon Yan Ürünleri Üzerine Etkisi

İki farklı sıcaklıktaki AOX'un zamana ait konsantrasyon profilleri Şekil 4.9a'da gösterilmiştir. AOX oluşum değerinin, artan su sıcaklığı ile arttığı açıktır. 120 saatlik temas süresinde 27°C ve 40°C için değerler sırasıyla 476 ve 539 µg/L bulunmuştur. Sıcaklığın 27°C'den 40°C'ye yükselmesiyle birlikte bu değerler %12 oranında artış göstermiştir. Ayrıca, serbest ve çocuk havuzlarında sularının AOX oluşumunu hızlandırdığı görülmektedir. Hua ve Reckhow (2007), ham su deneylerinde sıcaklık arttığında AOX konsantrasyonunun arttığını bildirmişlerdir.

Şekil 4.9b, sıcaklığın bilinmeyen DYÜ'lerin oluşumu üzerindeki etkisini göstermektedir. Genel olarak, UAOX konsantrasyonları, muhtemelen artan oluşum kinetiğine bağlı olarak yüksek sıcaklıkla birlikte artış göstermiştir. Klorlama sırasında, sıcaklık 27°C'den 40°C'ye yükseltildiğinde, UAOX konsantrasyonu %8 oranında artmıştır. Literatürle tutarlı şekilde, bilinen DYÜ oluşumunun sıcaklık değişimine hassasiyeti, bilinmeyen DYÜ oluşumundan daha yüksektir (Hua ve Reckhow, 2007).

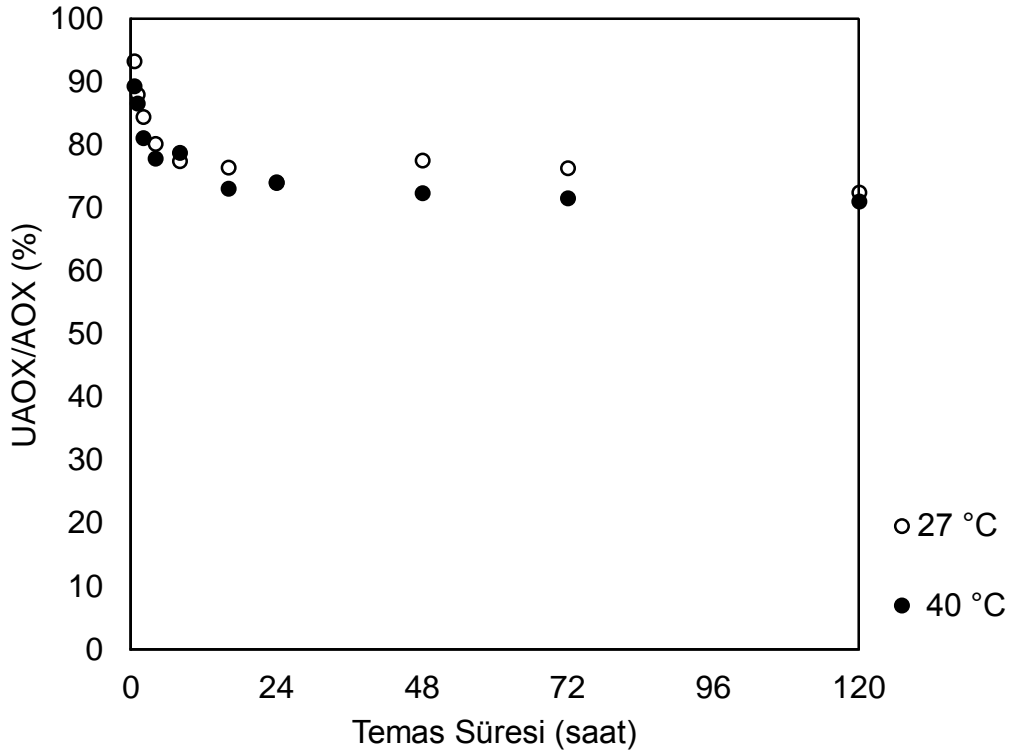




Şekil 4.9. 7,5 pH ve 5 mg/L TOK konsantrasyonu için İVA çözeltisindeki (a) AOX konsantrasyonlarının (b) UAOX konsantrasyonlarının oluşumu

4.2.4. UAOX/AOX Oranı

Farklı sıcaklık ve reaksiyon süreleri için bilinmeyen AOX'un bilinen AOX'a oranı, Şekil 4.10'da gösterilmiştir. 27°C ve 40°C sıcaklıklarda 5 mg/L TOK konsantrasyonu ile İVA çözeltilisinin klorlaması sırasında, UAOX/AOX oranı reaksiyon süreleri ile bir düşüş göstermiştir. 120 saatlik reaksiyon süresi için UAOX/AOX oranı, 27°C ve 40°C sıcaklıklar için sırasıyla %72 ve %71'dir. Bu durum, havuz suyunda sıcaklıktan bağımsız olarak önemli miktarda bilinmeyen DYÜ'nün oluştuğunu göstermektedir. Reaksiyon süresi arttıkça, UAOX/AOX oranı ilk 8 saat içinde hızla düşmüştür ve kalan saatler içinde en düşük orana kadar inmiştir. 27°C'de olduğu gibi 40°C'de artan reaksiyon süresi UAOX/AOX oranlarının düşmesine yol açmıştır. Artan sıcaklık, reaksiyon süresini veya klor dozunu arttırmak için UAOX'lar üzerinde benzer etkiye sahiptir.



Şekil 4.10. 7,5 pH ve 5 mg/L TOK konsantrasyonu için İVA çözeltilisinin klorlanması sırasındaki UAOX/AOX oranları

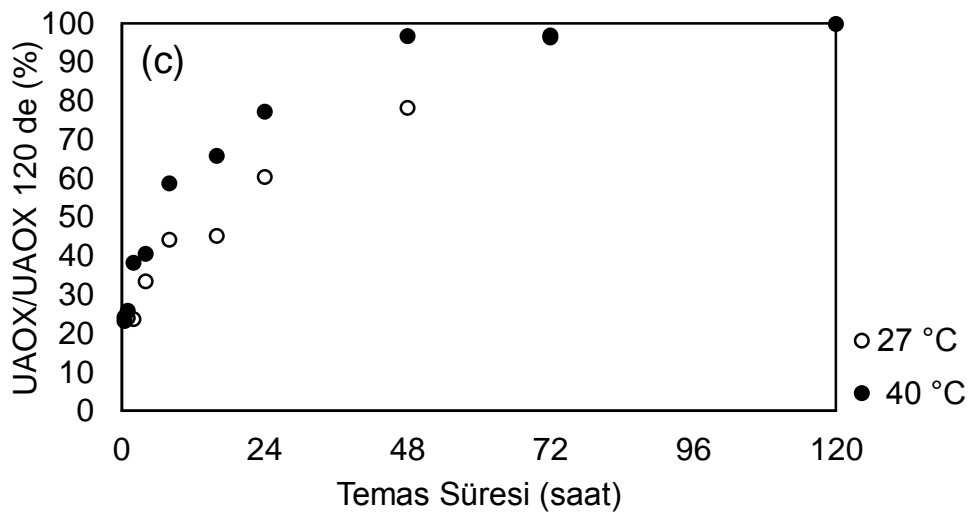
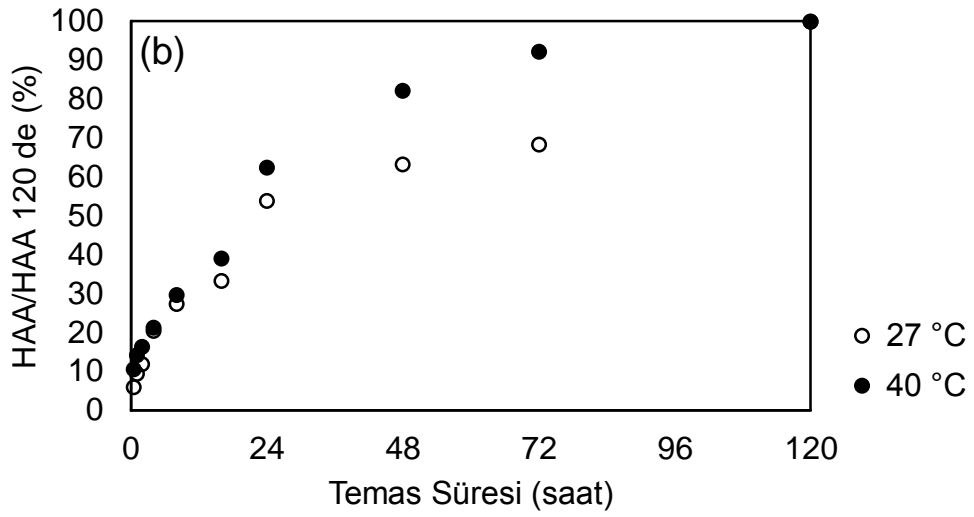
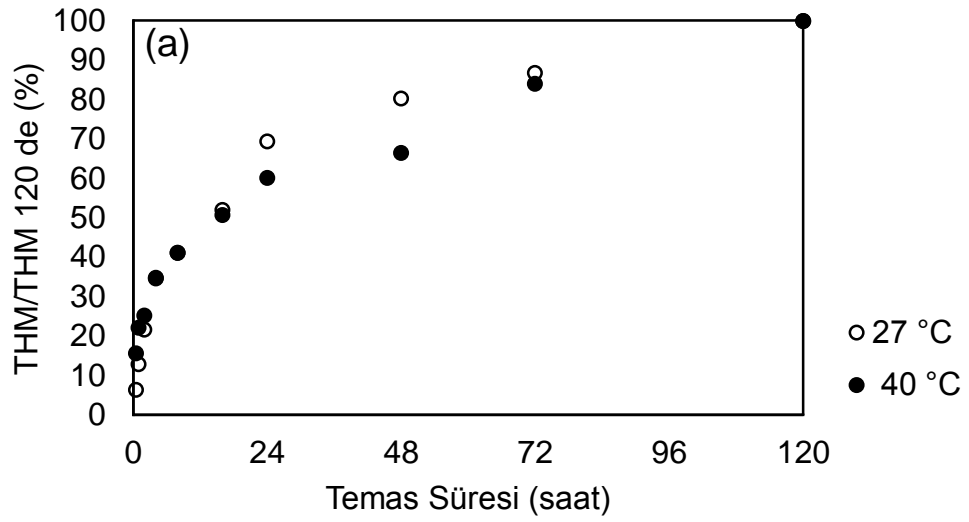
Çizelge 4.4 120 saatlik bekleme süresi ve 7,5 pH için 5 mg/L TOK konsantrasyonuna ait DYÜ'lerin AOX dağılımını göstermektedir. AOX'a THM'lerdeki halojenlerin toplam kütle katkısı iki farklı sıcaklık için sırasıyla %9 ile %10 arasında değiştiği, diğer taraftan HAA'lerdeki halojenlerin toplam kütle katkısının ise %15 ile %16 arasında değiştiği gözlenmiştir. Yüksek sıcaklıklar THM ve HAA'lerdeki toplam kütle katkısını etkilememiştir. Sıcaklıktan ayrı olarak, oluşum oranları yüksek sıcaklıkta klorlama sırasında karşılaştırılabilir bilinmeyen DYÜ'lerdir.

Çizelge 4.4. 7,5 pH, 5 mg/L TOK konsantrasyonu ve 120 saat bekleme süresinde İVA çözeltileri için THM ve HAA'nın AOX'a oranı

Sıcaklık (°C)	THM-AOX	HAA-AOX
27	9	15
40	10	16

4.2.5. DYÜ oluşum kinetikleri

Sıcaklığın bilinen ve bilinmeyen DYÜ oluşumunun kinetiği üzerindeki etkisini değerlendirilmiştir. 27°C ve 40°C sıcaklıkta 5 mg/L TOK konsantrasyonu ile gerçekleştirilen klorlama deneyleri Şekil 4.10'da gösterilmiştir. Her bir DYÜ sınıfının konsantrasyonları 120 saatlik temas süresinde o sınıfın konsantrasyonu ile normalleştirilmiştir. Farklı DYÜ'ler farklı oluşum kinetikleri sergilemişlerdir. Şekil 4.11a'da gösterildiği gibi THM'ler 27°C ve 40°C sıcaklık için sırasıyla yaklaşık olarak %35 ve %35 oranında temas süresinin ilk 4 saati içinde oluşturulmuşlardır. HAA'ler için ise bu oranlar 27°C ve 40°C sıcaklıkta sırasıyla yaklaşık olarak %21 ve %21 oranındadır ve temas süresinin ilk 4 saati içinde oluşturulmuşlardır. THM'ler ve HAA'ler için sonuçlar ilk 4 saatte gerçekleşmiştir ve yüksek sıcaklığın bilinen DYÜ oluşumunu hızlandırmadığı gözlenmiştir. Ancak, suların banyo veya spa aktiviteleri için daha yüksek sıcaklıkta ısıtılması, THM'ler ve HAA'lerde çok kısa bir sürede (örneğin 0.5 saat içinde) büyük bir artışa neden olabilir. THM'ler için, ilk yarım saatte oluşum oranı %7'den %16'ya yükselirken, HAA'ler için ise oluşum oranı ilk yarı saatte %6'dan %11'e yükselmiştir.

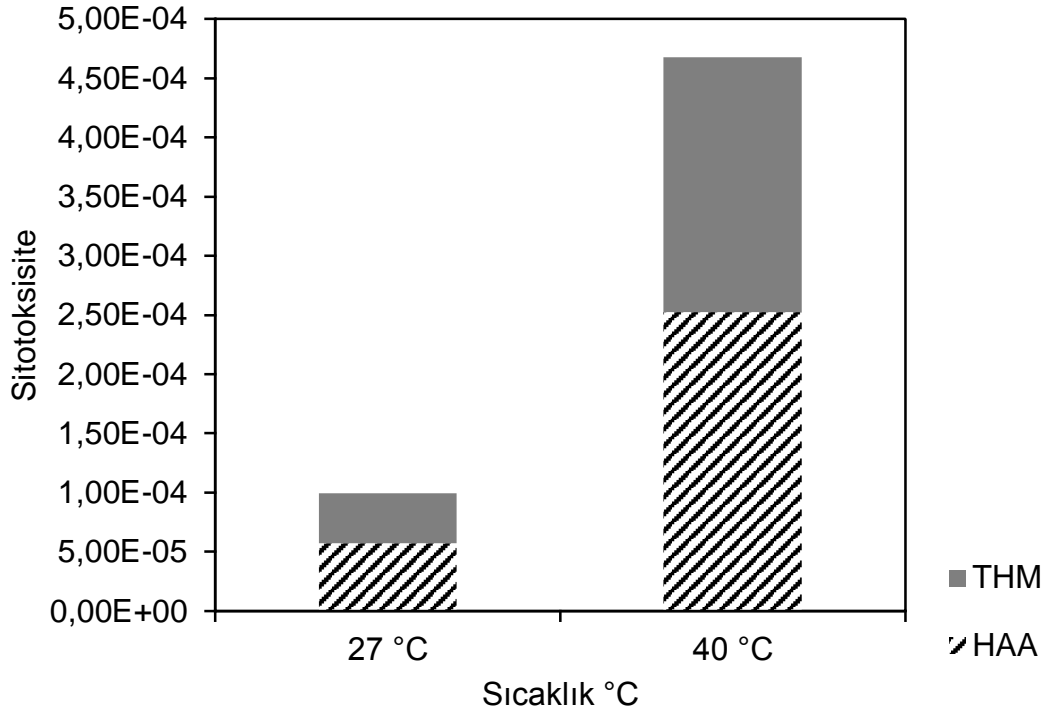


Şekil 4.11. 7,5 pH, 5 mg/L TOK konsantrasyonu içi İVA çözeltisinin (a) THM, (b) HAA ve (c) AOX oluşum kinetikleri

UAOX için 27°C ve 40°C (Şekil 4.11c) sıcaklıkta sırasıyla %34 ve %41 oranında ve temas süresinin ilk 4 saati içinde oluşmuştur. Bu durum, yüksek sıcaklığın bilinmeyen DYÜ oluşumunu hızlandırdığını göstermektedir. Benzer şekilde bilinmeyen DYÜ'ler, bilinen DYÜ'lerden daha hızlı oluşum kinetiğini gösterirken, ilk yarım saat içinde bilinmeyen DYÜ'lerin oluşum oranı üzerinde hiçbir sıcaklık etkisi görülmemiştir.

4.2.6. Sitotoksosite tahminleri

Şekil 4.11, ölçümü yapılmış bilinen DYÜ'lerden toplam teorik sitotoksosite tahmini üzerindeki sıcaklığın etkisini göstermektedir. 5 mg/L TOK konsantrasyonu için 27°C ve 40°C'de klorlanmış İVA çözeltilisinin 4.3.7 Sitotoksosite Tahmini, Denklem (1) kullanılarak materyal ve yöntem bölümünde açıklandığı gibi tahmin edilmiştir. Sıcaklık 27°C'den 40°C'ye yükseldiğinde sitotoksosite etkisi artmıştır. Bu nedenle serbest ve çocuk havuzları yüzme havuzlarından daha fazla genotoksiktir.



Şekil 4.12. 7,5 pH ve 5 mg/L TOK konsantrasyonları için 27°C ve 40°C sıcaklığa sahip klorlu İVA çözeltilerinin sitotoksosite tahminleri

4.3. Kaynak Sularının Özellikleri Ve Havuz Sularında Dezenfeksiyon Yan Ürünleri Oluşumu Üzerinde Etkileri

Havuz suyu klorlama deneyleri, yeraltı suları veya yüzeysel sular ile karışan insan kaynaklı çeşitli maddelerin, TOK ve DYÜ oluşumu ile anlamlı bir ilişkisi olduğunu göstermiştir. Bu nedenle DYÜ'lerin bileşimi farklı su kaynakları nedeniyle oldukça farklı yapıda olabilir (Kim vd., 2002). Ancak, yüzme havuzları için yapılan araştırmaların çoğunluğunun, nispeten yüksek TOK konsantrasyonlarına sahip doldurma sularına odaklandığı görülmektedir. Başka bir ifadeyle, DYÜ'lerin yeraltı suları gibi düşük TOK konsantrasyonlarına sahip doldurma sularında oluşumu ve türetilmesi ile ilgili literatürde sınırlı bilgi bulunmaktadır (Chowdhery vd., 2014). Dahası, yüzme havuzu suyu için literatürde daha az bilgi bulunmaktadır. Bu boşluk, düşük TOK seviyeleri ve spesifik UV absorbansı (SUVA) olan doğal su kaynakları ile ilgili çalışmalar ile doldurulmaktadır. Bunun temel nedeni, DYÜ oluşumu için daha problematik olan yüksek TOK ve SUVA seviyelerine sahip sulardan kaynaklanmaktadır. Bu yüksek TOK ve SUVA seviyeleri, su kaynaklarında bulunan yüksek UV_{254nm} absorbansı ve $SUVA_{254nm}$ (>3 L/mg-m) seviyelerinden kaynaklanmaktadır. $SUVA_{254nm}$ seviyesinin önemli seviyelerde aromatik ve hümik maddeleri (hümik asit ve fulvik asit gibi) içerdiği bilinmektedir. Bu hümik maddeler, bilinen ve bilinmeyen DYÜ oluşumu için önemli öncüller olabilmektedirler (Ates vd., 2007; Reckhow vd., 1990).

Ham sularda, düşük SUVA ve düşük TOK seviyelerine sahip su kaynaklarında DYÜ oluşumlarının daha az olduğu tespit edilmiştir. Ancak yüzme havuzlarındaki sularda, DYÜ'lerin dolun suyu olarak kullanılabilen su kaynaklarında oluşumu ve türleşme davranışlarını araştırmak için daha fazla çalışma yapılması gerekmektedir. Bu çalışma, düşük TOK ve düşük SUVA'lı klorlanmış sentetik havuz sularında bilinen ve bilinmeyen DYÜ'lerin oluşumunu ve türetilmesini araştırmak için daha iyi bir anlayış sağlamayı amaçlamaktadır. Bu nedenle tez çalışmasında, bilinen DYÜ'lerin (THM ve HAA) ve bilinmeyen DYÜ'lerin oluşumunu belirlemek için farklı doldurma suları (yüzeysel sular ve yeraltı suları) kullanımına odaklanmaktadır. Bu bölümün deneylerinde kullanılan sentetik yüzme havuzu suları, doldurma

suyu olarak 0,35 mg ÇOK/L yüzeysel sular veya yeraltı suları ile 0,65 mg ÇOK/L İVA'dan oluşmaktadır.

4.3.1. Kaynak sularının özellikleri

Çizelge 4.5, bu çalışmada kullanılan yüzeysel sular ve yeraltı suları için fiziko-kimyasal özellikleri özetlemektedir. İlk su numuneleri, Eğirdir Gölü'nü temsil etmek üzere Isparta İçme Suyu Arıtıma Tesisinden alınmış, ikinci numuneler ise Süleyman Demirel Üniversitesi için dağıtım sistemi suları olarak kullanılan yeraltı suyu kaynağı olmuştur. Her iki kaynak suyu içinde $SUVA_{254nm}$ değerleri <2 L/mg org-C.m'dir. Her iki su kaynağında düşük SUVA suları olarak kabul edilebilir. Literatürde genellikle $SUVA_{254nm} <2$ L/mg org-C.m olan doğal suların çoğunlukla hidrofilik ve düşük molekül ağırlığı fraksiyonları içerdiği belirtilmektedir (Ateş vd., 2007). Bu nedenle, test edilen sulardaki DOM, SUVA ölçümüne göre baskın olarak alifatik ve hümik olmayan maddeler içerir. Ham kaynak suları seyreltme işlemi ile sabit DOM'a ayarlanmıştır. Böylelikle, kaynak suları için tek farklı değişken SUVA'dır. Bu durum, SUVA'nın tek başına klorlamadan sonra DYÜ oluşumu üzerindeki etkisinin değerlendirilmesini sağlamıştır.

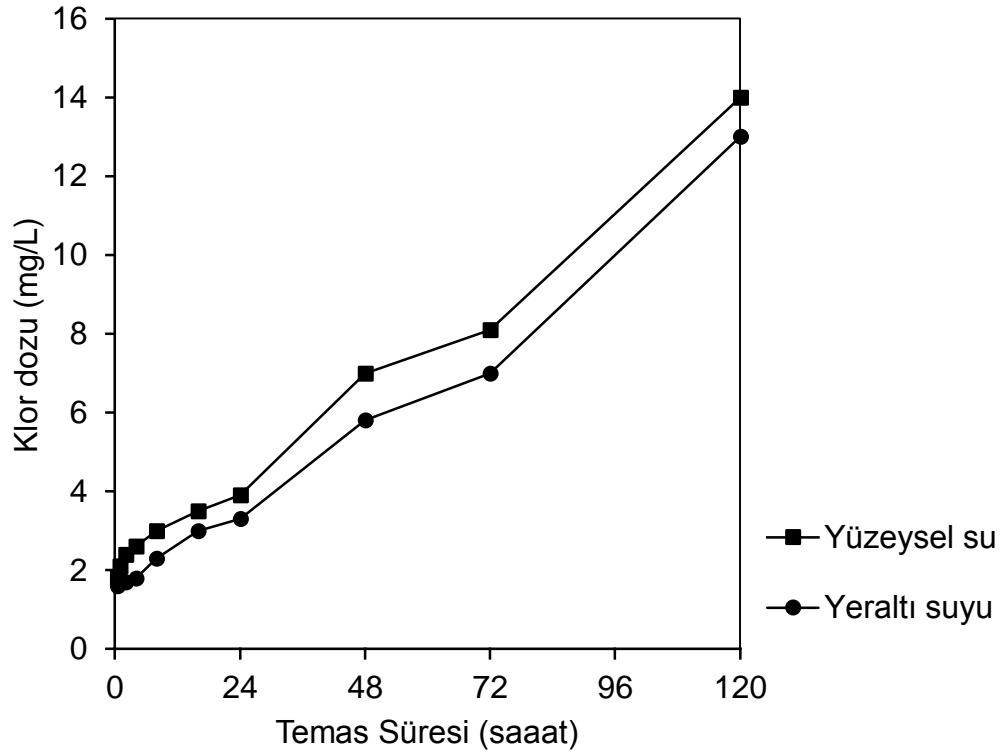
Çizelge 4.5. Kaynak sularının fiziko-kimyasal özellikleri

Doldurma Suyu	ÇOK (mg/L)	TN (mg/L)	UV_{254nm} (cm ¹)	$SUVA_{254}$ (L/mg-m)
Yüzeysel su	3,44	0,42	0,048	1,40
Yeraltı suyu	0,35	0,35	0,003	0,85

4.3.2. Temas süresinin serbest klor üzerindeki etkisi

Şekil 4.13, 10 farklı temas süresinde yeraltı suyu+İVA ve yüzeysel su+İVA karışımları için serbest klor ihtiyaçlarını göstermektedir. Gözleendiği gibi, serbest klor ihtiyaçları artan reaksiyon süreleriyle artmıştır. Yüzeysel su+İVA için serbest klor ihtiyacı yeraltı suyu+İVA için olan serbest klor ihtiyacından yüksektir. Bunun temel sebebi yüzeysel sular ile karşılaştırıldığında yeraltı

sularının tipik olarak hümik olmayan maddeler içermesinden kaynaklanmaktadır. Bu nedenle yeraltı suları düşük serbest bakiye klor gerektirir. Ancak 1 mg/L TOK konsantrasyonuna sahip İVA çözeltisi için klor ihtiyacı çok daha yüksektir (bkz. Bölüm 4.1.1). Bu artış, kaynak suları ile karşılaştırıldığında İVA çözeltisinde bulunan daha yüksek karbon ve azot miktarına bağlıdır (Kanan ve Karanfil, 2011). Ancak bu durum İVA çözeltisinin, azot bakımından zengin bileşiklerin potansiyel talep katkısına bağlı olarak, ham su kaynaklarından daha güçlü bir reaktiviteye sahip olduğu anlamına gelmez.



Şekil 4.13. 7,5 pH ve 27 °C sıcaklıkta yüzeysel su+İVA ve yeraltı suyu+İVA karışımlarındaki serbest klor ihtiyacı

4.3.3. Temas süresinin bilinen dezenfeksiyon yan ürünlerin oluşumu üzerindeki etkisi

Çizelge 4.6, iki ham kaynak suyu için bilinen DYÜ'leri (THM ve HAA) göstermiştir. Beklendiği gibi yüzeysel sular için THM'ler ve HAA'ler, yeraltı sularına göre daha yüksek bulunmuştur. Bunun temel sebebi, yeraltı suları

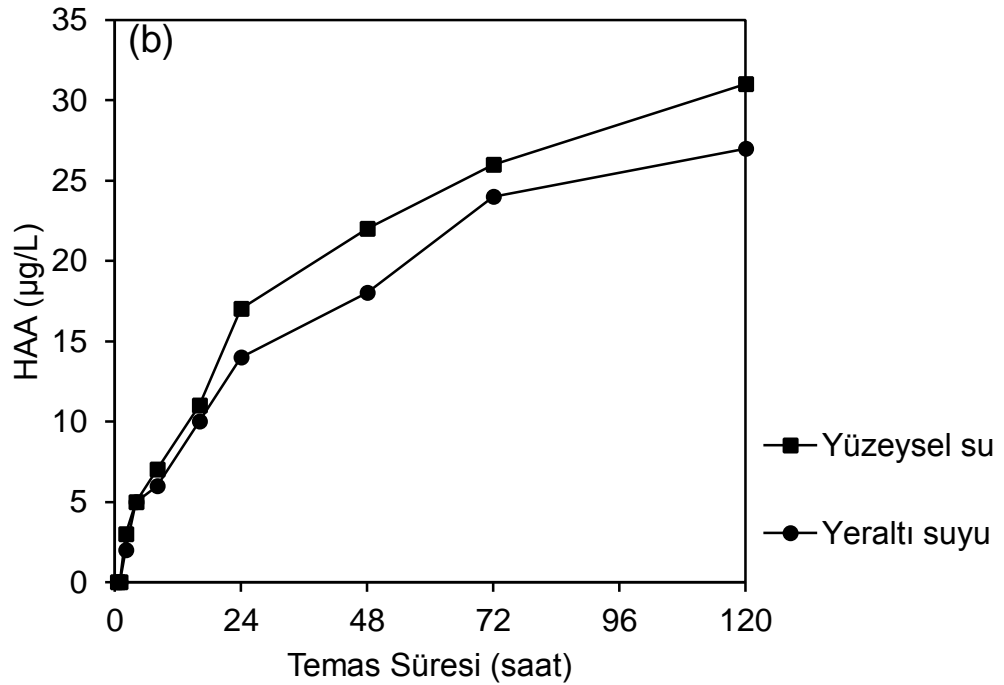
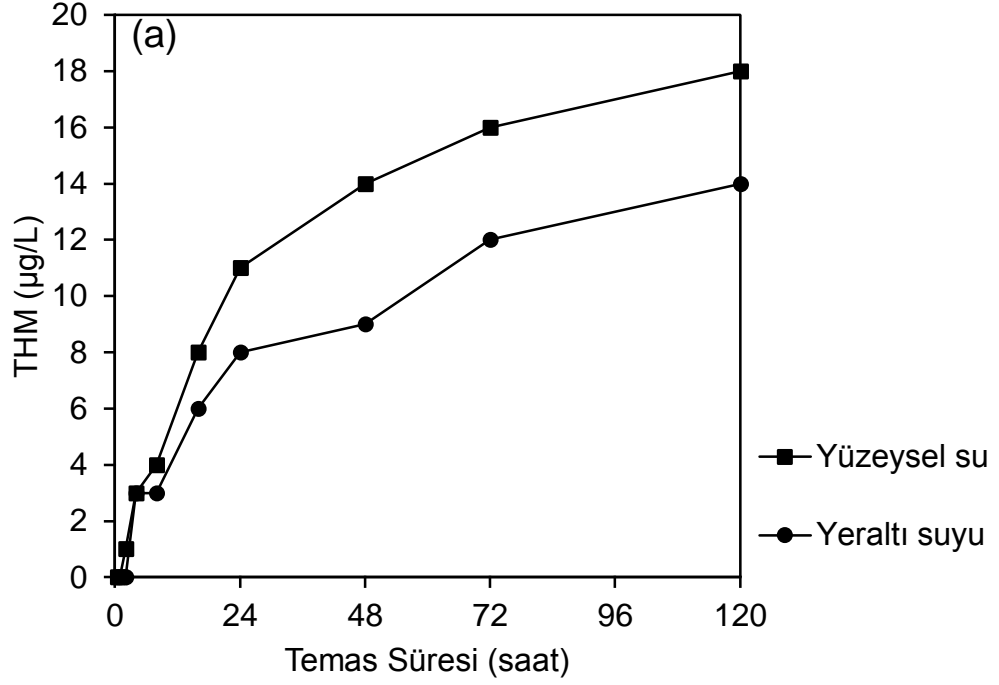
(~0,85 L/mg-m) ile karşılaştırıldığında yüzeysel sulara (~1,4 L/mg-m) ait hafif yüksek SUVA_{254nm} değeridir. Aynı zamanda iki sudan oluşan bileşenler, aynı deney koşullarında HAA'lere kıyasla THM'lere karşı önemli ölçüde daha yüksek reaktivite sergilemiştir. DOM parçalarının karakteristiğinin önemini belirten önceki çalışmalarda, SUVA değerlerinin düşük olduğu sulara DYÜ oluşumunda önemli roller oynamaktadır. Ancak, bazı çalışmalar, SUVA'nın farklı su numuneleri ve düşük hümit içerikli doğal sulardan elde edilen ÇOK reaktivitesi için zayıf bir gösterge olduğunu göstermektedir (Ateş vd., 2007). DOM'un hidrofilik fraksiyonlarının içme suyunda HAA'lerden daha anlamlı THM öncülleri olduğunu ileri sürmüşlerdir. Aynı zamanda çalışmalarında, DOM'daki hidrofilik fraksiyonlar baskınken, THM'ler HAA'lere, klorlu hidrofobik fraksiyonlardan daha fazla verim sağlamıştır. Hua ve Reckhow (2007) hidrofilik fraksiyonların, düşük hümit maddeli sular için önemli THM ve HAA öncülleri olduğunu bildirmiştir. Ateş vd. (2007), düşük SUVA'ya sahip yeraltı sularının, THM'leri HAA'lardan daha fazla üretme kabiliyetine sahip olduklarını bildirmişlerdir. Kitiş vd. (2010) yeraltı sularında düşük miktarlarda bulunan DOM'un özelliklerinin TOK, UV_{254nm}, SUVA_{254nm} gibi bir parametre ile yakalanamayacaklarından farklı olduğunu göstermiştir. Buna karşılık, 8 pH'da hidrofilik fraksiyonda hidrofobik fraksiyona kıyasla daha yüksek HAA ile THM oranının olduğunu bildirmişlerdir. Bu çalışmalara benzer şekilde, tez çalışmasında test edilen iki su, SUVA değerlerine göre çoğunlukla hidrofildir, böylece THM oluşumu HAA oluşumundan daha yüksektir.

Çizelge 4.6. İki sentetik havuz suyundaki THM ve HAA oluşumu

Doldurma Suyu	ÇOK (mg/L)	THM (µg/L)	DCAA (µg/L)	TCAA (µg/L)	HAA (µg/L)	THM/H AA
Yüzeysel su	0,35	8	3	2	5	1,6
Yeraltı suyu	0,35	6	2	1	3	2,0

Şekil 4.13, iki tür sentetik havuz suyunda ve farklı reaksiyon sürelerinde THM ve HAA'lerin oluşumundan elde edilen sonuçları sunmaktadır. Şekil 4.13'te

gösterildiği gibi, reaksiyon süresi arttıkça THM ve HAA konsantrasyonları artmıştır.



Şekil 4.14. 7,5 pH, 27°C sıcaklık ve 0,5 mg/L serbest bakiye klor konsantrasyonu için iki sentetik yüzme havuzundaki (a) THM konsantrasyonu ve (b) HAA konsantrasyonu oluşumu

Şekil 4.13a 120 saatlik temas süresinde yeraltı suyu+İVA ve yüzeysel su+İVA için THM konsantrasyonlarını sırasıyla 14 ve 18 µg/L olarak sunmaktadır. Yeraltı suyu+İVA numunesindeki THM konsantrasyonları yüzeysel su+İVA numunesi ile karşılaştırıldığında yaklaşık olarak %22 oranında daha düşük bulunmuştur. Bu durum, havuz sularındaki THM konsantrasyonlarının doldurma suyu ile azaldığını düşündürmektedir. Kim vd., (2002), klorlama sırasında yeraltı suyu ile insan kaynaklı maddelerin karışımından oluşan numune için THM konsantrasyonlarını yüzeysel su ile insan kaynaklı maddelerin karışımından oluşan numuneye göre daha düşük bulmuştur.

Şekil 4.13b, klorlama sırasında yüzeysel su ve yeraltı suyu kaynaklarının ve reaksiyon süresinin bir fonksiyonu olarak haloasetik asitlerin (HAA'ler) oluşumunu göstermektedir. THM'de olduğu gibi, yüzeysel sular ve yeraltı suları için reaksiyon süresi arttıkça HAA konsantrasyonları artmıştır. HAA konsantrasyonları, 120 saatlik temas süresi boyunca yeraltı suyu+İVA ve yüzeysel su+İVA için sırasıyla 27 ve 31 µg/L olarak bulunmuştur. Yeraltı suyu+İVA için HAA konsantrasyonları yüzeysel su+İVA'dan yaklaşık %13 daha düşüktür. Bu durum, düşük SUVA değerine sahip doldurma sularından oluşan havuz suyu HAA konsantrasyonunun azaldığını göstermektedir. Görüldüğü gibi her iki sentetik havuz suyu için HAA oluşumu THM oluşumundan daha yüksektir. Ancak bu deneylerin sonuçlarının aksine, yüzeysel suların ve yeraltı sularının SUVA'sı HAA'lerden daha yüksek THM konsantrasyonlarına yol açmıştır (Çizelge 4.5). Bölüm 4.1.2'de belirtildiği gibi THM'lerden daha fazla HAA oluşturma yeteneğine sahip olduğu bilinen sentetik havuz sularındaki yüksek İVA oranının (%65) varlığından kaynaklanabilir. Öte yandan havuz sularında önemli bir öncül olan İVA bileşenlerinden bağımsız olarak yüzeysel suların yeraltı sularına göre bilinen DYÜ (THM ve HAA) oluşum potansiyellerinin daha yüksek olduğu gözlenmiştir.

Genel olarak bu bölümün sonuçları, bilinen DYÜ oluşumu için yüzeysel suların ve yeraltı sularının doldurma suyu olarak kullanılması arasında bir fark olduğunu göstermektedir. Yüzeysel sulardaki DOM, DYÜ oluşumu için yeraltı sularında bulunan DOM'dan daha potansiyel bir öncüyü temsil

etmektedir. Bu durum yeraltı suyundaki $SUVA_{254nm}$ ($\sim 0,85$ L/mg-m) değeri ile karşılaştırıldığında yüzeysel su $SUVA_{254nm}$ ($\sim 1,4$ L/mg-m) değerinin daha yüksek olması ile ilişkilidir.

Bu deneylerde kloroform tek THM'dir. TCAA ve DCAA oluşumları karşılaştırılabilir HAA türleridir. Bu, düşük SUVA fraksiyonları için karşılaştırılabilir DCAA ve TCAA konsantrasyonlarını gözleyen Kitiş vd. (2010) tarafından yapılan çalışmanın sonuçlarını yansıtmaktadır. Yüksek SUVA fraksiyonları için TCAA oluşumları DCAA üzerinde baskındır.

4.3.4. Temas süresinin bilinmeyen dezenfeksiyon yan ürünler üzerindeki etkisi

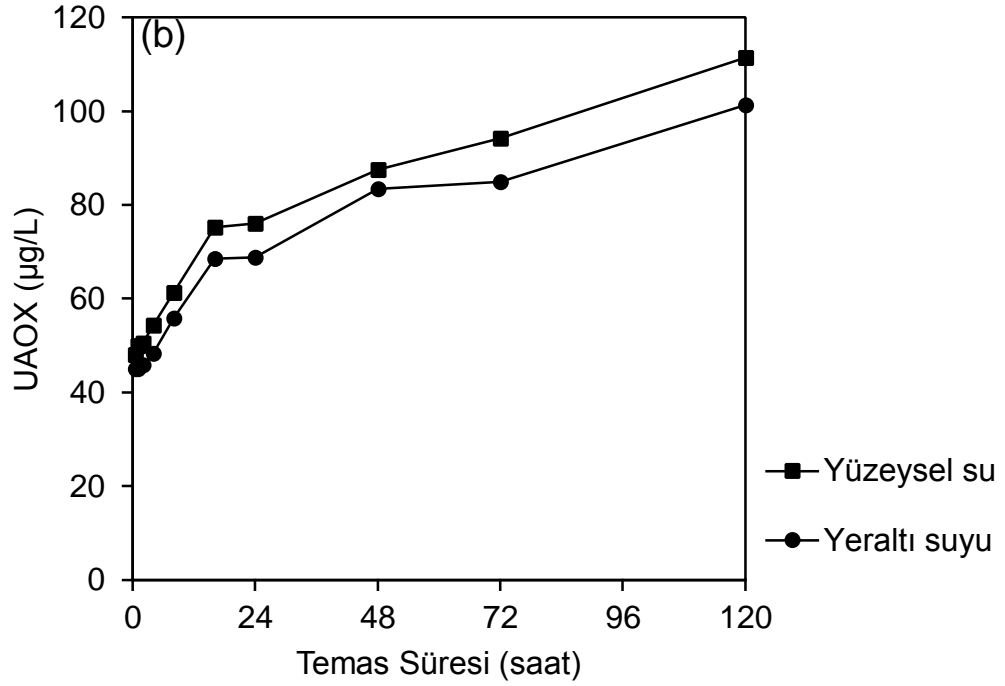
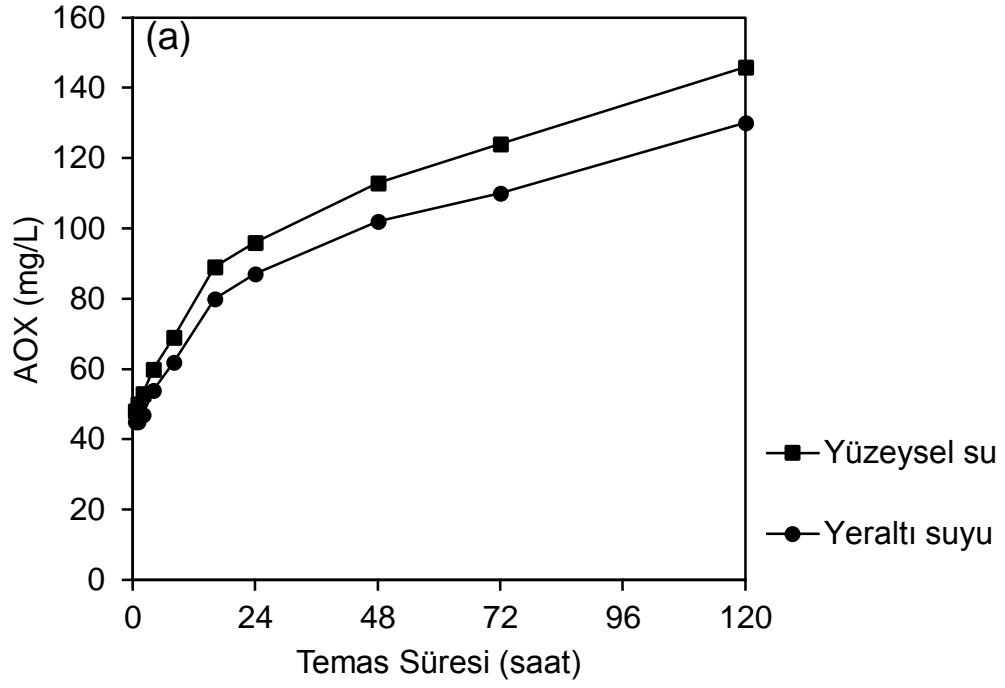
DOM kısımları her yerde doğal olarak bulunurlar ve ana DYÜ öncülleridir. Model DOM kısımları olarak yüzeysel suların ve yeraltı sularının AOX oluşum potansiyeli karşılaştırılmıştır. Çizelge 4.7, dezenfektan olarak serbest klorun kullanıldığı iki ham kaynak için AOX ve UAOX konsantrasyonlarını göstermiştir. Yüzeysel sular için AOX 64 $\mu\text{g/L}$ ve yeraltı suları için ise 53 $\mu\text{g/L}$ 'dir. Yüzeysel sular için UAOX 54 $\mu\text{g/L}$ iken yeraltı suları için ise 46 $\mu\text{g/L}$ 'dir. Yüzeysel sulardan gelen DOM, yeraltı sularından gelen DOM kısımlarına göre daha fazla AOX ve UAOX öncüsü içermektedir. Bu durum, yüzeysel suların yeraltı sularına kıyasla ($\sim 0,85$ L / mg-m) biraz daha yüksek $SUVA_{254}$ ($\sim 1,4$ L / mg-m) içermesine bağlı olabilir. SUVA değerlerinin düşük olduğu sulardaki diğer DYÜ'lerin oluşumlarında, büyük olasılıkla hümik olmayan, UV emici olmayan ve hidrofilik yapıdaki diğer DOM gruplarının önemini vurgulayan çalışmalar yapılmıştır (Ates vd., 2007a; 2007b). Bununla birlikte en düşük AOX verimleri, düşük molekül ağırlıklı DOM fraksiyonları tarafından üretilmiştir. Bu durum, düşük molekül ağırlıklı DOM'un genellikle yüksek molekül ağırlıklı DOM'dan daha az AOX öncüsü içerdiğini düşündürmektedir (Glauner vd., 2005).

Çizelge 4.7. THM ve HAA'nın AOX katkısı ve bilinmeyen DYÜ miktarı

Doldurma Suyu	ÇOK (mg/L)	AOX (µg/L)	THM 'den gelen klor miktarı (µg/L)	HAA 'den gelen klor miktarı (µg/L)	Bilinmeyen DYÜ miktarı(µg/L)
Yüzeysel su	0,35	64	7	3	54
Yeraltı suyu	0,35	53	5	2	46

Şekil 4.15 klorlama sırasında reaksiyon süresinin bir fonksiyonu olarak yüzeysel su+İVA ve yeraltı suyu+İVA karışımları için bilinmeyen DYÜ oluşumunu (AOX ve UAOX) göstermektedir. İVA eklendiğinde yüzeysel suların hala yeraltı sularına göre daha yüksek AOX ve UAOX oluşum potansiyeline sahip olduğu gözlenmiştir, bu da bilinmeyen DYÜ'lere ait organik öncülerin benzen halkaları, fenolik hidroksil grupları, konjuge çift bağlar ve hidrofobik gruplar ile organik madde olabileceğini ve 254 nm dalga boyunda yüksek absorpsiyon tepe noktalarına sahip olduklarını göstermektedir.





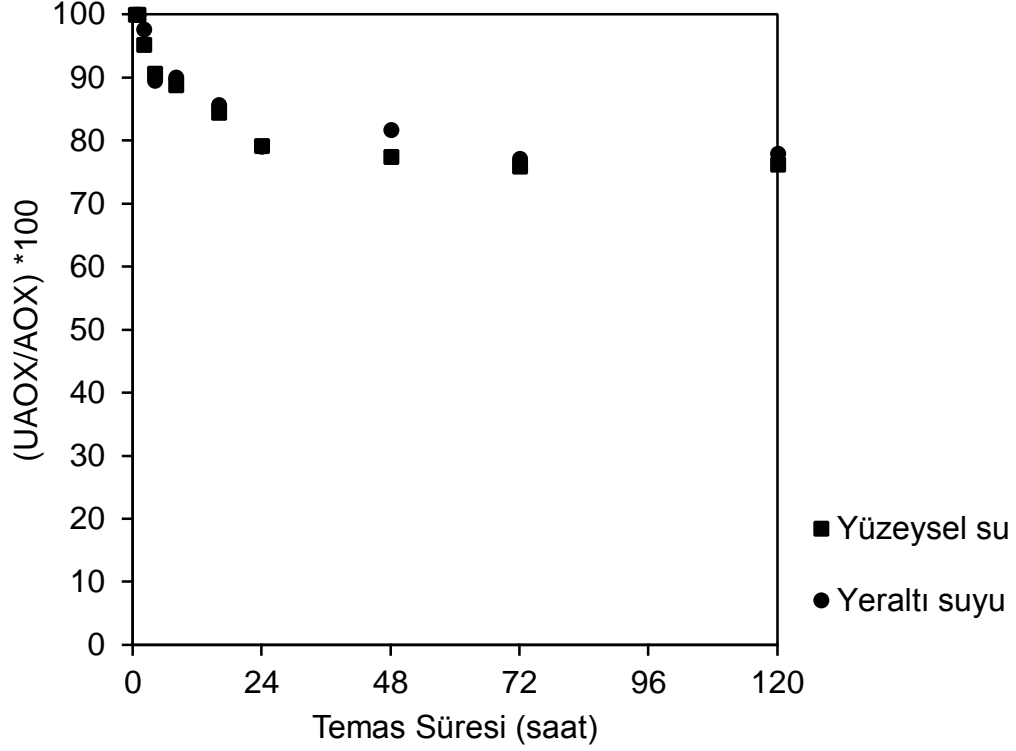
Şekil 4.15. 7,5 pH, 27°C sıcaklık ve 0,5 mg/L serbest bakiye klor konsantrasyonu için iki sentetik yüzme havuzundaki (a) AOX konsantrasyonu ve (b) UAOX konsantrasyonu oluşumu

Yüzeysel su+İVA karışımı için AOX, 146 µg/L ve yeraltı suyu+İVA için 130 µg/L'dir. UAOX yüzeysel su+İVA karışımı için 111 µg/L ve yeraltı suyu+İVA karışımı için ise 101 µg/L'dir.

Genel olarak klor ile dezenfekte edilmiş sentetik havuz sularında, yüzeysel sular ile İVA karışımı için tüm DYÜ'lerin (bilinen ve bilinmeyen) konsantrasyonları yeraltı suları ile İVA karışımından daha yüksektir. Bir başka tabir ile klorlu yeraltı suları, muhtemelen yeraltı sularındaki organik madde öncülerinin daha düşük seviyelerine bağlı olarak, klorlu yüzeysel sulardan daha düşük DYÜ konsantrasyonları sergilemektedir.

4.3.5. UAOX/AOX oranı

Reaksiyon süreleri ile yeraltı suyu+İVA ve yüzeysel su+İVA karışımları için bilinmeyen AOX'un bilinen AOX'a oranı, Şekil 4.16'da gösterilmiştir. Klorlama sırasında, UAOX/AOX oranı reaksiyon süreleri ile azalmıştır. 120 saatlik reaksiyon süresi için, UAOX/AOX oranı yeraltı suyu+İVA ve yüzeysel su+İVA için sırasıyla %78 ve %76'dır, bu da sentetik yüzme havuzu sularında önemli miktarda bilinmeyen DYÜ'nün oluştuğunu göstermektedir. Fakat, ham su deneylerinde hidrofilik ve düşük molekül ağırlıklı DOM'un bilinmeyen DYÜ'lerin oluşumuna katkısı diğer organik madde türlerine kıyasla çok daha azdır. Bu durum, bu çalışmada ölçülemeyen azotlu DYÜ'ler gibi diğer birçok DYÜ'nün üretildiği sentetik yüzme havuz sularında bulunan İVA (%65) oranının yüksek olmasından kaynaklanabilir.



Şekil 4.16. 7,5 pH, 27°C sıcaklık ve 0,5 mg/L serbest bakiye klor konsantrasyonu için sentetik havuz sularının klorlanması sırasındaki UAOX/AOX oranları

Reaksiyon süresi arttıkça, UAOX/AOX oranı ilk 24 saat içinde hızla düşmüştür ve kalan saatler için en düşük orana ulaşmıştır. DYÜ oluşumunun başlangıçta daha fazla bilinmeyen DYÜ üretmek için yeraltı suyu+İVA ve yüzeysel su+İVA karışımları ile serbest klor arasında bir dizi reaksiyonla meydana geldiği, daha uzun süreli temas süreleri ve daha fazla klor ile daha sonraki reaksiyonlardan daha fazla bilinen DYÜ oluşturduğu gözlenmiştir.

Çizelge 4.8, pH 7,5 için bilinen DYÜ'lerin AOX dağılımını ve 120 saatlik temas süresi ile yüzeysel su+İVA ve yeraltı suyu+İVA karışımlarını göstermektedir. THM ve HAA'lerdeki halojenlerin AOX'a olan toplam kütle katkısının yüzeysel su+İVA ve yeraltı suyu+İVA karışımlarında sırasıyla %10-11 ve %10-13 arasında değiştiği belirtilmelidir. Sonuçlar, İVA ve yüzeysel su karışımından oluşan sentetik havuz suyunun, yeraltı suyu ve İVA karışımından elde edilen sentetik havuz suyundan daha yüksek DYÜ oluşturduğunu göstermektedir. Benzer bir şekilde, Ateş vd. (2007), yüzeysel suların daha fazla DYÜ oluşturmasına imkân sağladığını belirterek, yüzeysel

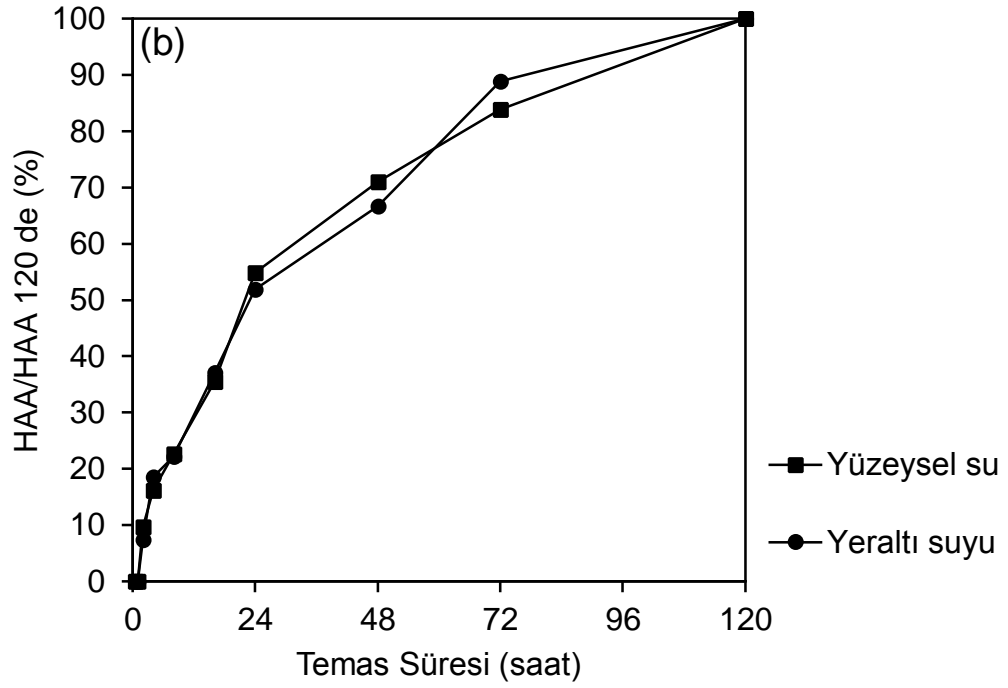
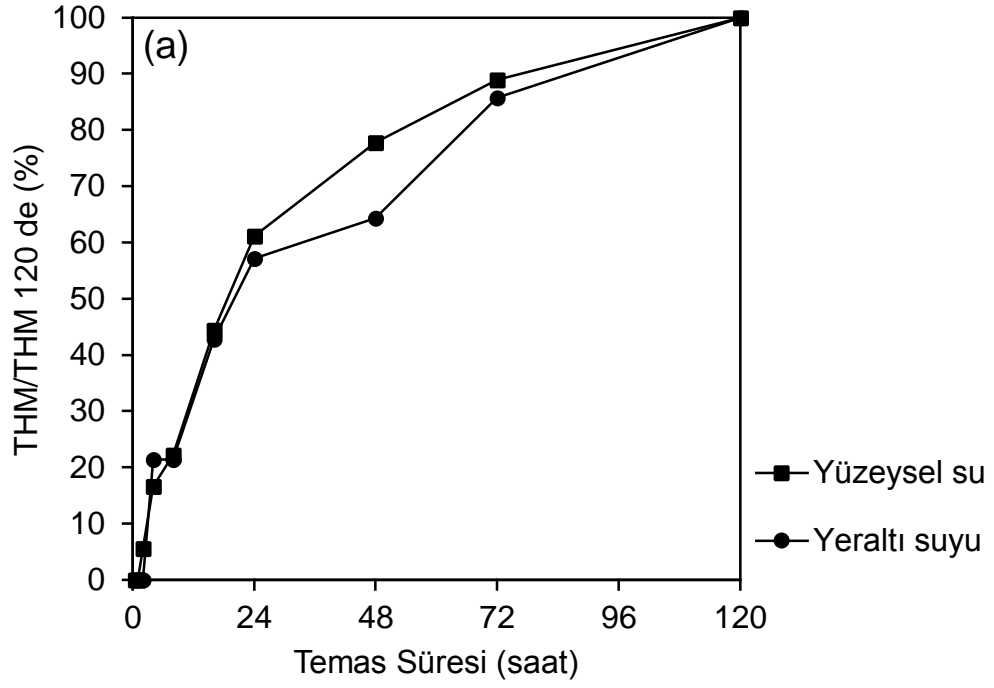
sular için THM ve HAA'nın AOX'a kütle bazındaki halojen katkısının %10-56 arasında olduğunu bildirmişlerdir. Bununla birlikte hem THM'lerdeki hem de HAA'lerdeki halojenlerin İVA çözültisi için AOX'a toplam kütle katkısı, HAA'ler için daha yüksek ve THM'ler için daha düşüktür. Bu durum, THM oluşumundaki doldurma suyunun HAA'lerden daha fazla olduğunu göstermektedir (bkz. Bölüm 4.1.4).

Çizelge 4.8. 7,5 pH, 27°C sıcaklık ve 120 saat bekleme süresinde sentetik havuz suları için THM ve HAA'nın AOX'a oranı

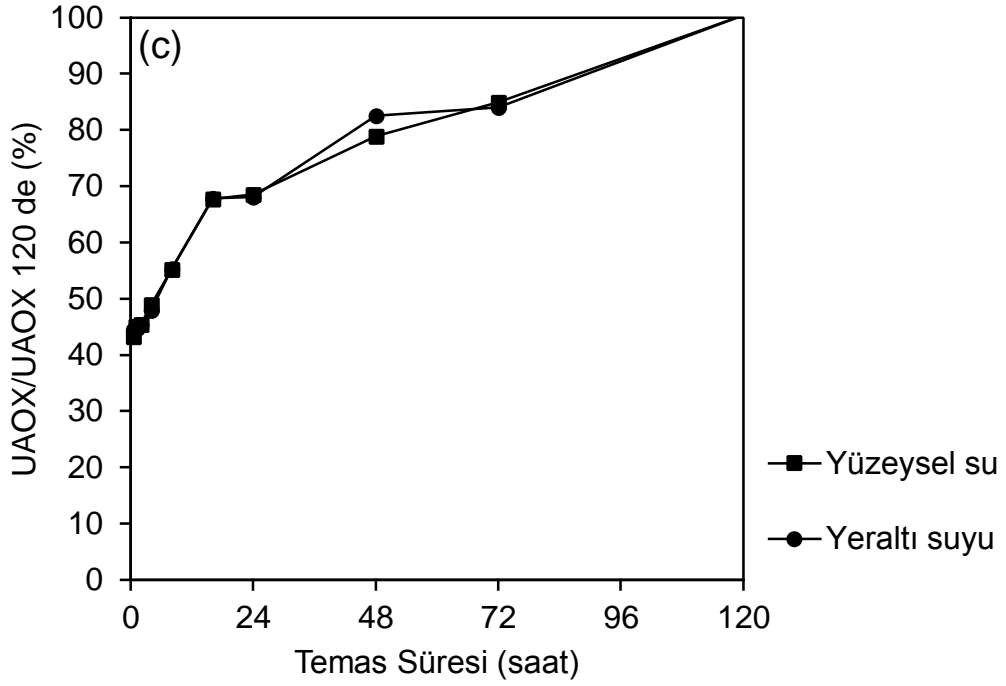
Sentetik Numune	THM-AOX	HAA-AOX
Yüzeysel su+İVA	11	13
Yeraltı suyu+İVA	10	12

4.3.6. DYÜ oluşum kinetikleri

Yüzeysel su+İVA ve yeraltı suyu+İVA karışımları için çeşitli DYÜ'lerin (bilinen ve bilinmeyen) oluşum kinetiğinin bir karşılaştırması Şekil 4'de gösterilmektedir (4.17a, b ve c), her bir DYÜ (THM, HAA ve UAOX) türünün konsantrasyonları, 120 saatlik temas süresindeki o türün konsantrasyonu ile normalleştirilmiştir. Farklı DYÜ türleri, farklı oluşum kinetikleri sergilemiştir. THM için 120 saatlik temas süresinde yüzeysel su+İVA ve yeraltı suyu+İVA karışımları yaklaşık olarak sırasıyla %17 ile %14'dür ve ilk 4 saat içinde gerçekleşmiştir (Şekil 4.17a). HAA için ise aynı durum sırasıyla %16 ve %19'dur ve ilk 4 saat içinde oluşmuştur (Şekil 4.17b). Son olarak UAOX için sırasıyla %49 ve %48'dir ve aynı şekilde ilk 4 saat içinde gerçekleşmiştir (Şekil 4.17c).



Şekil 4.17. 7,5 pH, 27°C sıcaklık ve 0,5 mg/L serbest bakiye klor konsantrasyonu için sentetik yüzme havuzlarının (a) THM, (b) HAA ve (c) AOX oluşum kinetikleri



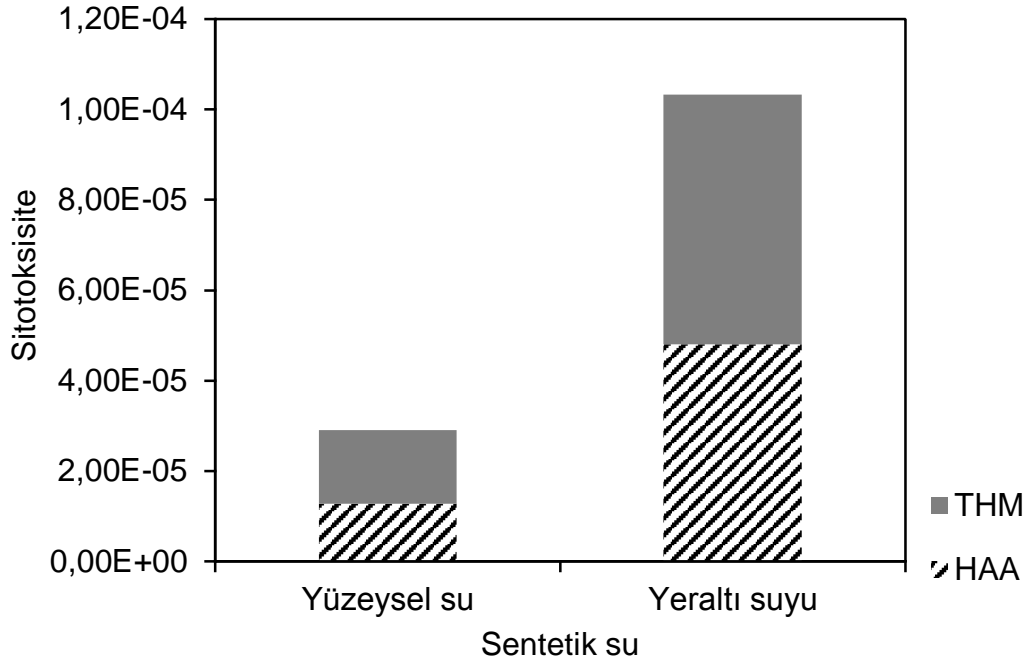
Şekil 4.17. 7,5 pH, 27°C sıcaklık ve 0,5 mg/L serbest bakiye klor konsantrasyonu için sentetik yüzme havuzlarının (a) THM, (b) HAA ve (c) AOX oluşum kinetikleri

4.3.7. Sitotoksosite tahminleri

Havuz suları, havuzları doldurmak için kullanılan kaynak musluk suyundan çok daha fazla genotoksiktir. Yüzme havuzlarının musluk suyu kaynağına göre daha yüksek genotoksitesi, uzun dezenfektan temas sürelerini yansıtabilir. Musluk suyundaki klor bakiyesi havuz suyu ile karşılaştırılabilir olmasına rağmen musluk suyu ile dezenfektan temas süresi günler boyunca sürmektedir. Ayrıca, havuz sularının yüksek genotoksitesi, azot bileşikleri açısından zengin yüzücüler tarafından sağlanan farklı organik madde öncülerini yansıtabilir.

Kaynak sularının ölçülen DYÜ'lere dayanan teorik sitotoksosite tahmini üzerindeki etkisi Şekil 4.18'de gösterilmiştir. İVA'nın yüzeysel sular ile karışımı, İVA ve yeraltı suyu karışımından daha fazla toksisiteyi yansıtmaktadır. Bu nedenle yüksek TOK konsantrasyonu ve yüksek SUVA'ya sahip havuz suyunun yenilenmesi, sadece bilinen ve bilinmeyen DYÜ'lerin

oluşumunu azaltmaz, aynı zamanda havuz sularının toksisite riskini de azaltır.



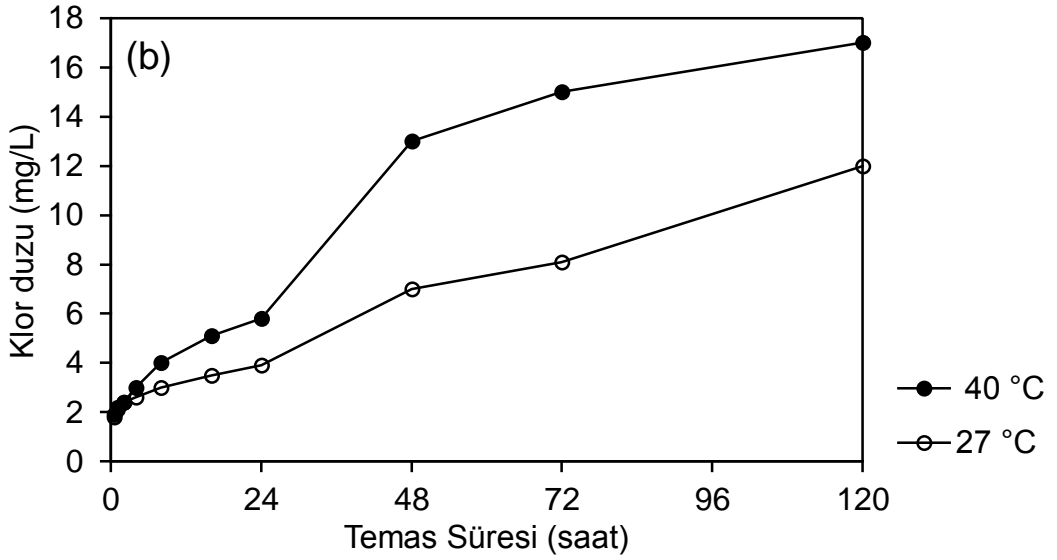
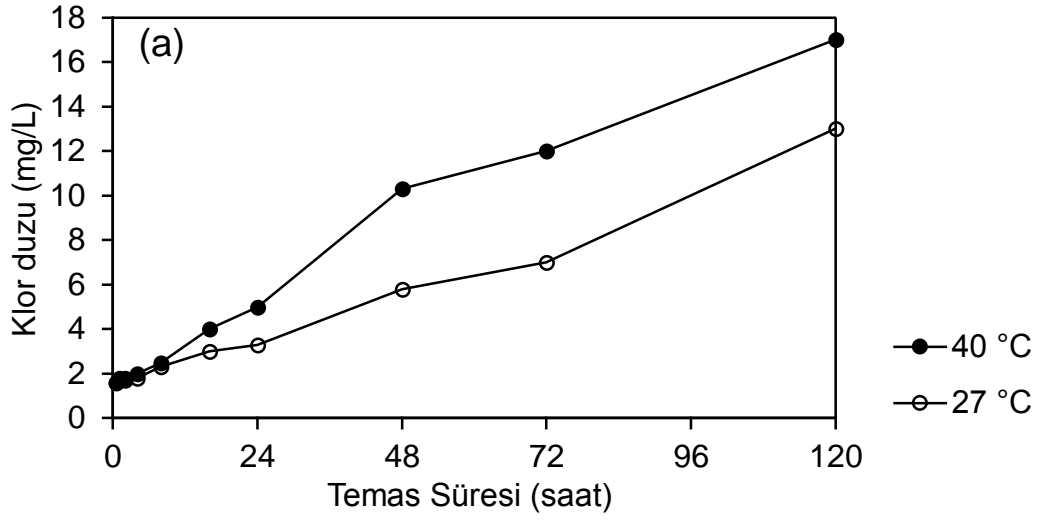
Şekil 4.18. 7,5 pH ve 5 mg/L TOK konsantrasyonları için 27°C ve 40°C sıcaklığa sahip klorlu sentetik yüzme havuz sularının sitotoksosite tahminleri

4.4. Doldurma suyu ile hazırlanan sentetik havuz sularında sıcaklığın DYÜ oluşumu üzerindeki etkileri.

Sıcaklık genellikle havuzların kullanım amacına göre kontrol edilir. Örneğin, yarışma havuzları için daha düşük sıcaklıklar (26-28°C) kullanılırken sernest ve çocuk havuzları için daha yüksek sıcaklıklar (30-40°C) kullanılmaktadır. Sentetik havuz suları için DYÜ oluşumu üzerindeki sıcaklık etkisi başka bir çalışmada bildirilmiştir (Kanan ve Karanfil, 2011). Ancak, farklı doldurma suları ile İVA karışımında bilinen ve bilinmeyen DYÜ oluşumu için sıcaklık bağımlılığının araştırılması pek fazla incelenmemiştir. Bu çalışmada iki farklı sıcaklık kullanılmıştır (27°C ve 40°C). Reaksiyon koşulları ise; 1 mg/L TOK olacak şekilde İVA çözeltisi ile karıştırılmış 2 farklı kaynaktan alınan doldurma suları (yüzeysel su ve yeraltı suyu), 7,5 pH, 10 farklı reaksiyon süresi ve 0,5 mg/L serbest bakiye klor şeklindedir.

4.4.1. Temas süresi ve sıcaklığın serbest bakiye klor üzerindeki etkisi

Şekil 4.19a ve b, 27°C ve 40°C sıcaklıklarda tüm temas süreleri için yüzeysel su+İVA ve yeraltı suyu+İVA karışımlarına ait serbest klor ihtiyacını göstermektedir. Genel olarak gözleendiği gibi, her iki karışım için de yüksek sıcaklık ve uzun temas süreleriyle serbest klor ihtiyacı artmıştır. Yüzeysel su+İVA için 27°C'de gözlenen serbest klor ihtiyacı yeraltı suyu+İVA'dan daha yüksek bulunmuştur. 120 saatlik temas süresinde yüzeysel su+İVA için serbest bakiye klor ihtiyacı sıcaklığın 27°C'den 40°C'ye yükselmesiyle birlikte %24 oranında artmıştır. Aynı durum yeraltı suyu+İVA karışımı için sıcaklığın artışıyla birlikte %29 oranında artmıştır. Bu bilgiler, artan sıcaklıklar ile serbest klor ihtiyaçlarında bir artış olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.19. 7,5 pH, 27°C sıcaklık ve 0,5 mg/L serbest bakiye klor konsantrasyonunda (a) yüzeysel su+İVA karışımı ve (b) yeraltı suyu+İVA karışımı için sıcaklığın serbest klor ihtiyacı üzerindeki etkisi

4.4.2. Temas süresi ve sıcaklığın bilinen dezenfeksiyon yan ürünlerinin oluşumu üzerindeki etkisi

Çizelge 4.9, sıcaklığın iki kaynak suyu için bilinen DYÜ'lerin oluşumuna etkisini göstermektedir. Yüzeysel sular için sıcaklığın 27°C'den 40°C'ye yükselmesiyle birlikte THM konsantrasyonları %33 artarken, HAA

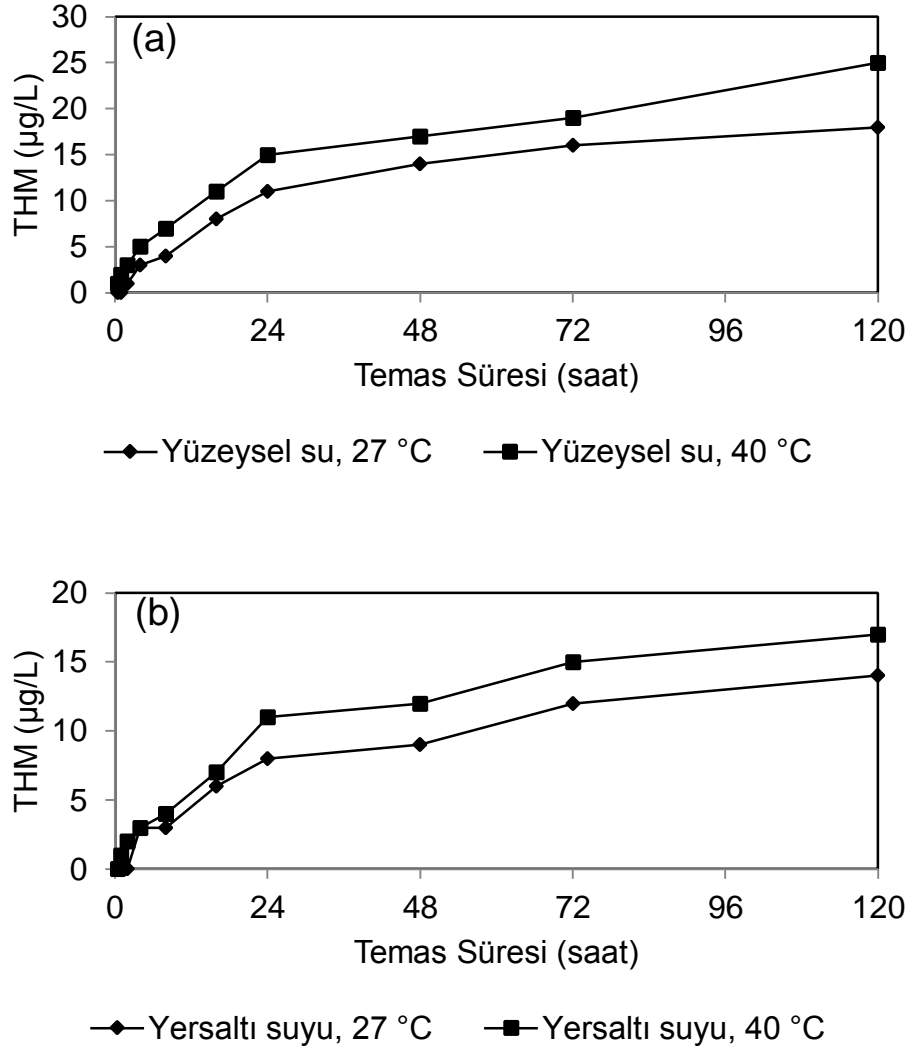
konsantrasyonları %25 artış göstermiştir. Ayrıca yeraltı suları için aynı şekilde sıcaklığın artışı ile THM konsantrasyonları %33 HAA konsantrasyonları %25 artmıştır. Genel olarak, THM ve HAA konsantrasyonları, muhtemelen artan oluşum kinetikleri nedeniyle yüksek sıcaklık ile artış göstermiştir. Sıcaklığın yükselmesiyle THM oluşumundaki artış başka bir çalışmada gösterilmiştir. Hue ve Reckhow (2007), sıcaklığın 5°C'den 30°C'ye yükselmesiyle birlikte THM konsantrasyonlarında 2 kat HAA konsantrasyonlarında ise %5 artış olduğunu bildirmiştir. Bununla birlikte bir başka çalışmada, sıcaklıkla HAA konsantrasyonun çok az ya da hiç değişmediği gözlenmiştir. THM oluşumu, sıcaklık değişimlerine HAA oluşumundan daha hassastır.

Çizelge 4.9. 7,5 pH, 27°C ve 120 saat temas süresi için kaynak suyundaki THM ve HAA konsantrasyonları

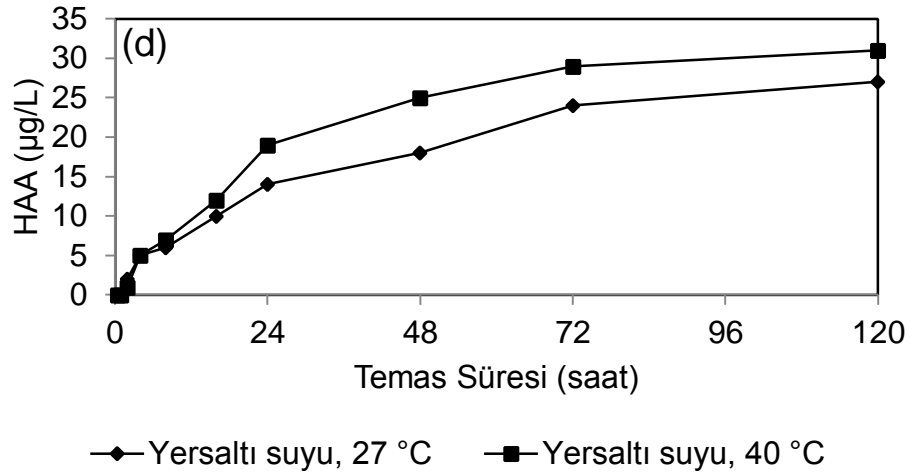
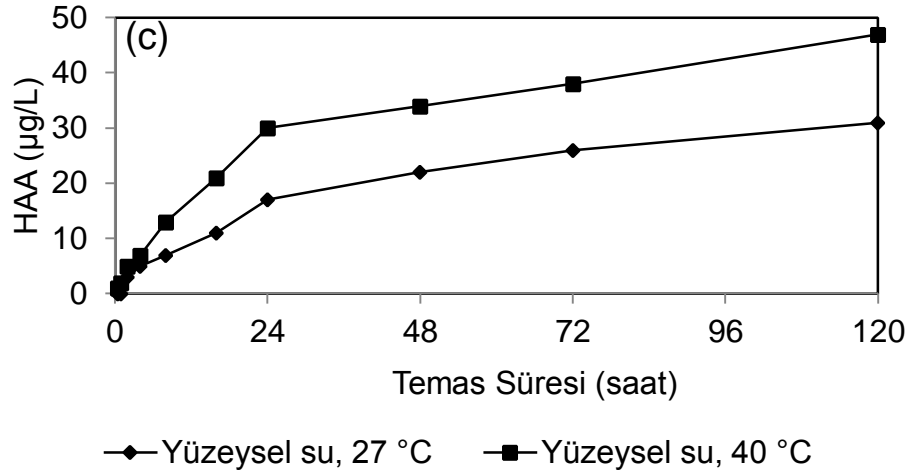
Tip	TOK (mg/L)	Sıcaklık (°C)	THM (µg/L)	HAA (µg/L)
Yüzeysel su	0,35	27	8	5
		40	12	10
Yeraltı suyu	0,35	27	6	3
		40	9	4

Şekil 4.20 ve Şekil 4.21, yüzeysel su+İVA ve yeraltı suyu+İVA karışımları için farklı temas süreleriyle 27°C ve 40°C sıcaklıklarda THM'lerin ve HAA'ların oluşumundan elde edilen sonuçları göstermektedir. Bilinen DYÜ konsantrasyonları, iki karışım içinde yüksek sıcaklık ile artış göstermiştir. 27°C'de yüzeysel su+İVA ve yeraltı suyu+İVA için, THM konsantrasyonları sırasıyla 18 µg/L ve 14 µg/L'dir. THM konsantrasyonları sıcaklığın 40°C'ye yükselmesiyle yüzeysel su+İVA ve yeraltı suyu+İVA için sırasıyla %28 ve %18 oranında artmıştır. HAA konsantrasyonları için bu oranlar sıcaklığın 27°C'den 40°C'ye yükselmesiyle birlikte yüzeysel su+İVA ve yeraltı suyu+İVA için sırasıyla %34 ve %13'tür. Ancak başka bir laboratuvar bazlı simülasyon çalışmasında sıcaklığın 26°C'den 40°C'ye yükselmesiyle THM konsantrasyonları iki katına ve HAA konsantrasyonları ise %60 oranında artmaktadır (Kanan, 2010). Bu çalışma ile elde edilen THM'ler ve HAA'ler

üzerindeki sıcaklığın etkisi, her iki karışım için de büyük olasılıkla kaynak sularının bünyesinde bulunan organik öncüllerin doğasındaki değişikliklerden kaynaklanmaktadır. Ayrıca artan sıcaklıkta benzer eğilimi gösteren İVA çözeltisinin sentetik havuz suyunun büyük kısmını oluşturması diğer bir nedendir (bkz. Bölüm 4.2.2). Genel olarak, bu karışımlar tarafından klorlanma sırasında sıcaklığın bilinen DYÜ oluşumu üzerindeki etkisinin farkı yüzeysel su+İVA>yeraltı suyu+İVA şeklindedir. Böylece artan sıcaklık, reaksiyon süresinin veya klor dozunun artması ile iki sentetik havuz suyu için bilinen DYÜ oluşumu üzerinde benzer bir etkiye sahip olmuştur.



Şekil 4.20. 7,5 pH ve 1 mg/L TOK konsantrasyonunda yüzeysel su+İVA karışımı için (a) THM ve (b) HAA konsantrasyonlarının oluşumu



Şekil 4.21. 7,5 pH ve 1 mg/L TOK konsantrasyonunda yeraltı suyu+İVA karışımı için (a) THM ve (b) HAA konsantrasyonlarının oluşumu

4.4.3. Temas süresinin bilinmeyen dezenfeksiyon yan ürünlerinin oluşumu üzerindeki etkisi

Çizelge 4.10, iki ham su için iki farklı sıcaklıkta beş günlük klorlamadan sonra ortaya çıkan AOX ve UAOX'ı göstermektedir. Yüzeysel sular için sıcaklık 27°C'den 40°C'ye yükselmesiyle AOX ve UAOX sırasıyla %30 ve %27 artmıştır. Yeraltı suları için sıcaklığın 27°C'den 40°C'ye artışıyla AOX ve UAOX sırasıyla %24 ve %22 oranında artış göstermiştir. Sonuçlar, iki kaynak suyu için sıcaklık artışı ile AOX ve UAOX konsantrasyonlarının arttığını

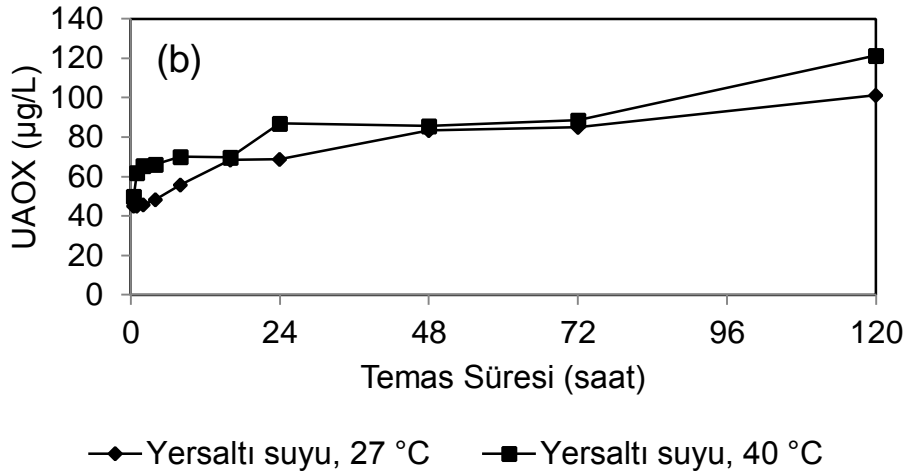
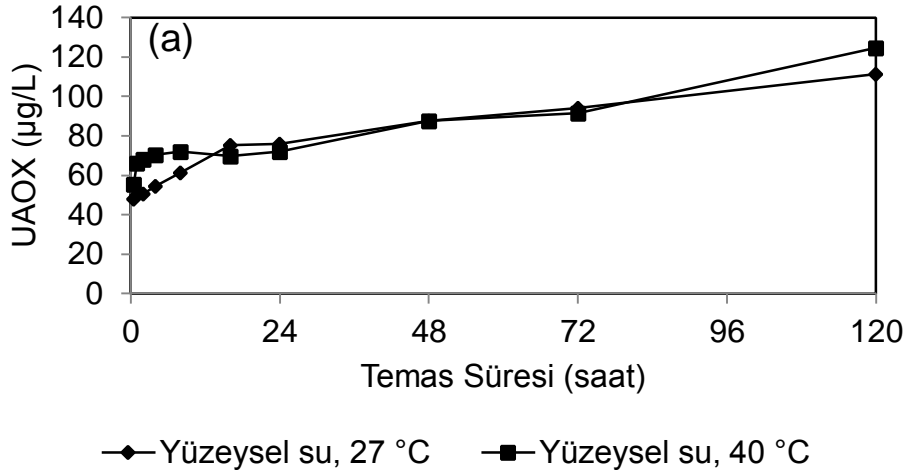
göstermiştir. Benzer şekilde Hua ve Reckhow (2007), AOX konsantrasyonlarının artan sıcaklıkla arttığını bildirmiştir. Ancak, UAOX için yüksek sıcaklıkta hafif bir düşüş gözlenmiştir. Genel olarak, artan sıcaklık klorlama sırasında her iki kaynak suyu içinde hem bilinmeyen DYÜ hem de bilinen DYÜ oluşum oranlarını arttırmaktadır.



Çizelge 4.4. 7,5 pH, 27°C sıcaklık ve 120 saat temas süresi için kaynak sularındaki THM ve HAA konsantrasyonları

Tip	ÇOK (mg/L)	Sıcaklık (°C)	AOX (µg/L)	THM 'den gelen klor miktarı (µg/L)	HAA 'den gelen klor miktarı (µg/L)	Bilinmeyen DYü miktarı(µg/L)
Yüzeysel su	0,35	27	64	7	3	54
		40	91	11	6	74
Yeraltı suyu	0,35	27	53	5	2	46
		40	70	8	3	59

Şekil 4.22, sıcaklığın yüzeysel su+İVA ve yeraltı suyu+İVA karışımları için bilinmeyen DYÜ'lerin (AOX ve UAOX) oluşumu üzerindeki etkisini göstermektedir. Yüzeysel su+İVA için 120 saatlik temas süresinde 27°C ve 40°C sıcaklık için AOX konsantrasyonları sırasıyla 146 ve 175 µg/L'dir. Yeraltı suyu+İVA için ise 120 saatlik temas süresinde AOX konsantrasyonları sırasıyla 130 ve 155 µg/L'dir. Yüzeysel su+İVA için sıcaklık değeri 27°C'den 40°C'ye yükselmesiyle AOX konsantrasyonu yaklaşık olarak %17 artmıştır. Benzer şekilde yeraltı suyu+İVA için ise artan sıcaklık ile AOX konsantrasyonu %16 artış göstermiştir. Yüzeysel su+İVA için UAOX konsantrasyonları 27°C ve 40°C sıcaklık için sırasıyla 111 ve 125 µg/L'dir. Yeraltı suyu+İVA için ise UAOX konsantrasyonları sırasıyla 101 ve 121 µg/L'dir. Gösterildiği gibi yüzeysel su+İVA için sıcaklık değeri 27°C'den 40°C'ye yükselmesiyle UAOX konsantrasyonu yaklaşık olarak %11 artmıştır. Benzer şekilde yeraltı suyu+İVA için ise artan sıcaklık ile UAOX konsantrasyonu %17 artış göstermiştir. Artan sıcaklığın klorlama sırasında hem AOX hem de UAOX'in oluşum derecelerini benzer derecelerde arttırdığı görülmektedir. Bununla birlikte, bilinen DYÜ'lerin oluşumunun, iki karışım için bilinmeyen DYÜ oluşumundan daha fazla sıcaklık değişimine duyarlı olduğu belirtilmektedir. Böylece, artan sıcaklık, artan reaksiyon süresi ile AOX ve UAOX üzerinde benzer bir etkiye sahiptir.

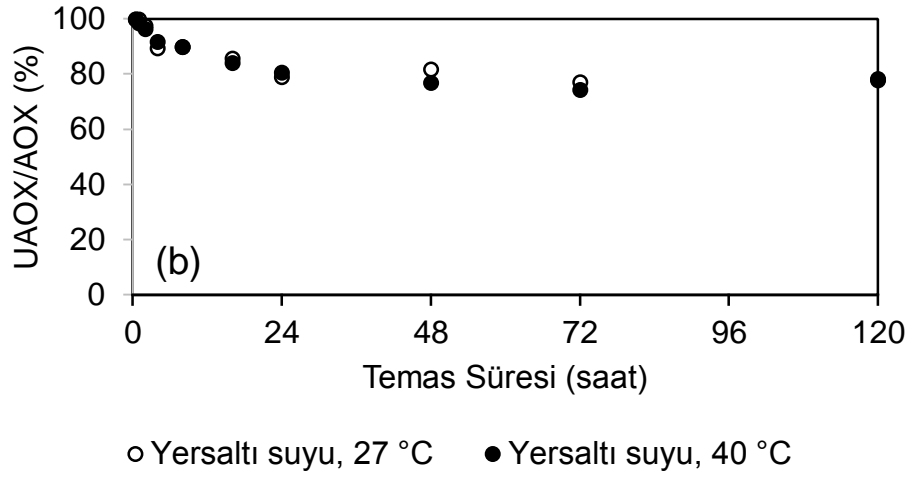
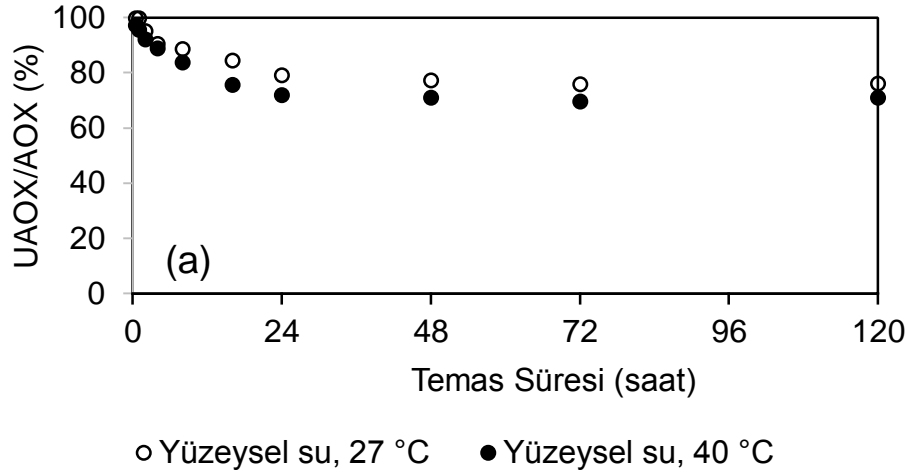


Şekil 4.22. 7,5 pH'da yüzeysel su+İVA ve yeraltı suyu+İVA karışımları için (a) AOX ve (b) UAOX konsantrasyonlarının oluşumu

4.4.4. UAOX/AOX oranı

Farklı reaksiyon süreleriyle yeraltı suyu+İVA ve yüzeysel su+İVA karışımları için bilinmeyen AOX'un bilinmeyen AOX üzerindeki sıcaklık etkisi 27°C ve 40°C'de değerlendirilmiştir ve sonuçlar Şekil 4.23'de gösterilmiştir. Klorlama sırasında UAOX/AOX oranı, hem yeraltı suyu+İVA hem de yüzeysel su+İVA karışımları için reaksiyon süreleriyle bir düşüş göstermiştir. 120 saatlik reaksiyon boyunca yüzeysel su+İVA için UAOX/AOX oranı 27°C ve 40°C için sırasıyla %76 ve %71'dir (Şekil 4.23a). 120 saatlik reaksiyon boyunca yeraltı

suyu+İVA için UAOX/AOX oranı ise 27°C ve 40°C için sırasıyla %78 ve %78'dir (Şekil 4.23a). Bu, iki sentetik havuz suyunda da önemli miktarda bilinmeyen DYÜ'nün oluştuğunu göstermektedir. Yeraltı suyu+İVA ve yüzeysel su+İVA karışımları için, reaksiyon süresi arttıkça, UAOX/AOX oranı ilk 24 saat içinde hızla düşmüş ve kalan saatler için en düşük orana ulaşmıştır. DYÜ'lerin oluşumu başlangıçta daha fazla bilinmeyen DYÜ oluşturmak için yeraltı suyu+İVA ve yüzeysel su+İVA ile serbest klorun bir dizi tepkimesinden meydana gelirken, bilinen DYÜ'ler (THM ve HAA) daha uzun temas süresi ve daha fazla klor ile devamındaki reaksiyonlardan oluşmuştur. Hua ve Reckhow (2007), UAOX ile AOX oranının klorlama sırasında artan reaksiyon süresi ve sıcaklık ile azaldığını bildirmiştir. Sonuç olarak, klorlama sırasında artan sıcaklık UAOX/TOX oranlarının düşmesine neden olmuştur. Böylece, artan sıcaklık, reaksiyon süresinin veya klor dozunun artması ile UAOX üzerinde benzer bir etkiye sahiptir. UAOX'un ölçülebilir yan ürünlere dönüşümü, sıcak koşullar altında daha fazla gerçekleşmiştir.



Şekil 4.23. 7,5 pH ve 1 mg/L TOK konsantrasyonu için sentetik havuz sularının klorlanması sırasındaki UAOX/AOX oranları

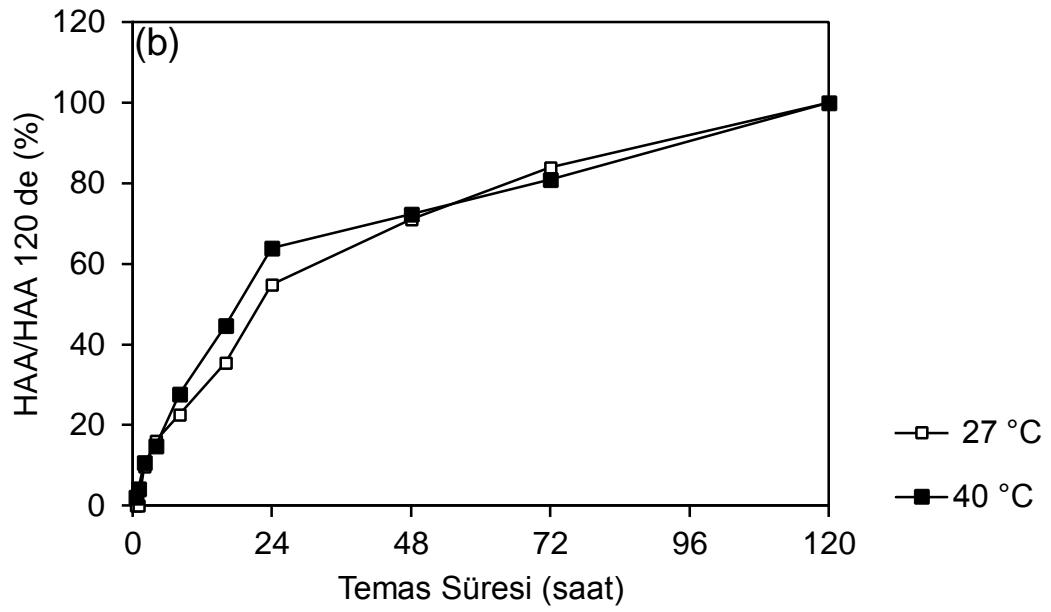
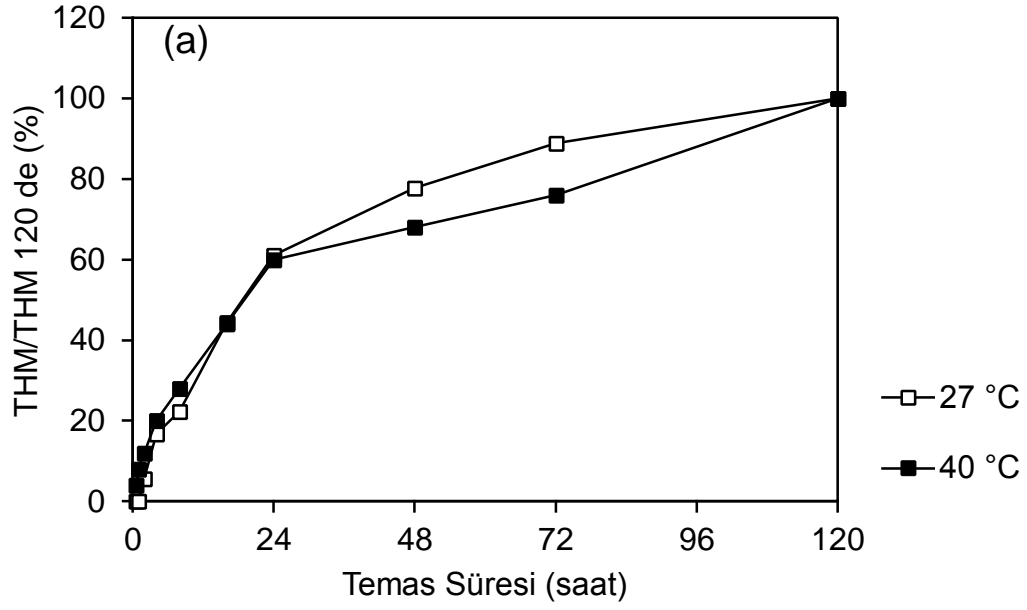
4.4.5. DYÜ oluşum kinetikleri

Sıcaklığın bilinen ve bilinmeyen DYÜ oluşumun kinetiği üzerindeki etkisi değerlendirilmiştir. Her bir DYÜ (THM, HAA ve UAOX) türünün konsantrasyonları, 120 saatlik temas süresinde o sınıfın konsantrasyonu ile normalize edilmiştir. Şekil 4.24 ve Şekil 4.25'de 27°C ve 40°C sıcaklıkta yüzeysel su+İVA ve yeraltı suyu+İVA karışımlarının klorlama deneyleri gösterilmiştir. Farklı DYÜ'ler farklı oluşum kinetikleri sergilemiştir. Şekil 4.24a'da gösterildiği gibi yüzeysel su+İVA için 120 saatlik numunenin 27°C

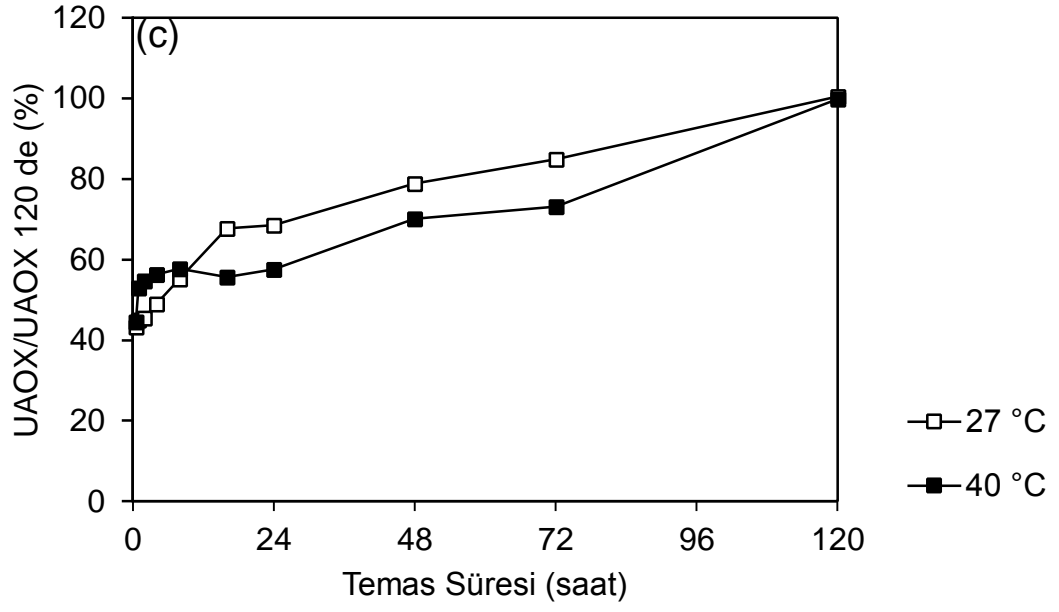
ve 40°C'deki THM'leri yaklaşık olarak sırasıyla %17 ve %20'dir. Temas süresinin ilk 4 saatinde oluşmuşlardır. HAA'ler için ise bu durum sırasıyla %16 ve %15'dir ve temas süresinin ilk 4 saatinde gerçekleşmiştir. THM'ler ve HAA'ler için sonuçlar ilk 4 saatte oluşmuştur, yüksek sıcaklığın yüzeysel su+İVA karışımı için bilinen DYÜ oluşumunu hızlandırmadığını göstermiştir.

Yeraltı suyu+İVA için 120 saatlik numunenin 27°C ve 40°C'deki THM'leri yaklaşık olarak sırasıyla %21 ve %18'dir (Şekil 4.25a). THM'ler temas süresinin ilk 4 saatinde oluşmuşlardır. Yeraltı suyu+İVA için 27°C ve 40°C sıcaklıktaki HAA'ler ise sırasıyla %19 ve %15'dir ve temas süresinin ilk 4 saatinde gerçekleşmiştir (Şekil 4.25b). Yüzeysel su+İVA karışımına benzer şekilde, THM'ler ve HAA'ler için sonuçlar ilk 4 saatte oluşturulmuştur ve yüksek sıcaklık yeraltı suyu+İVA karışımı için bilinen DYÜ oluşumunu hızlandırmamıştır.

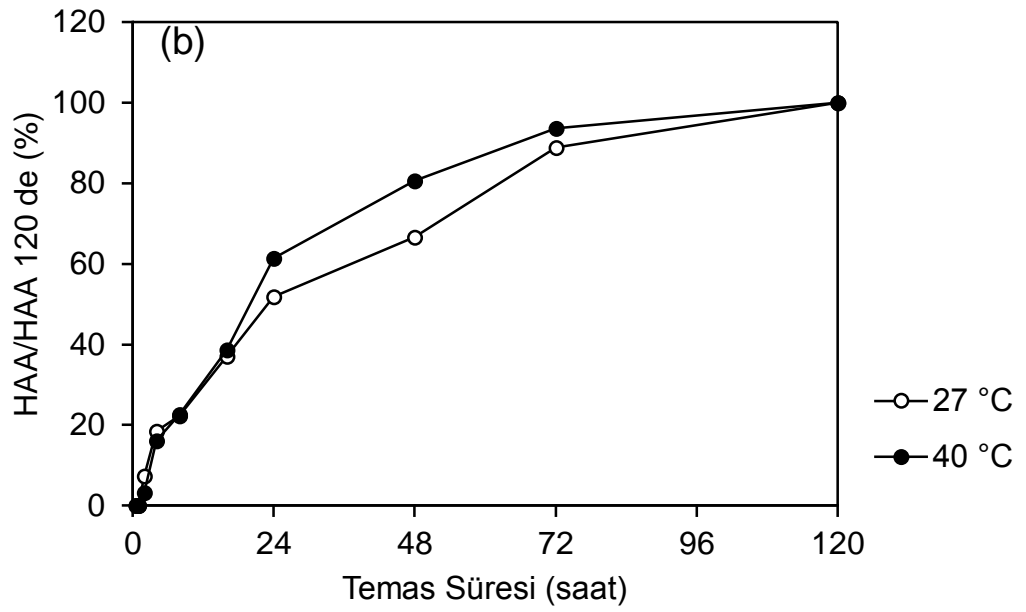
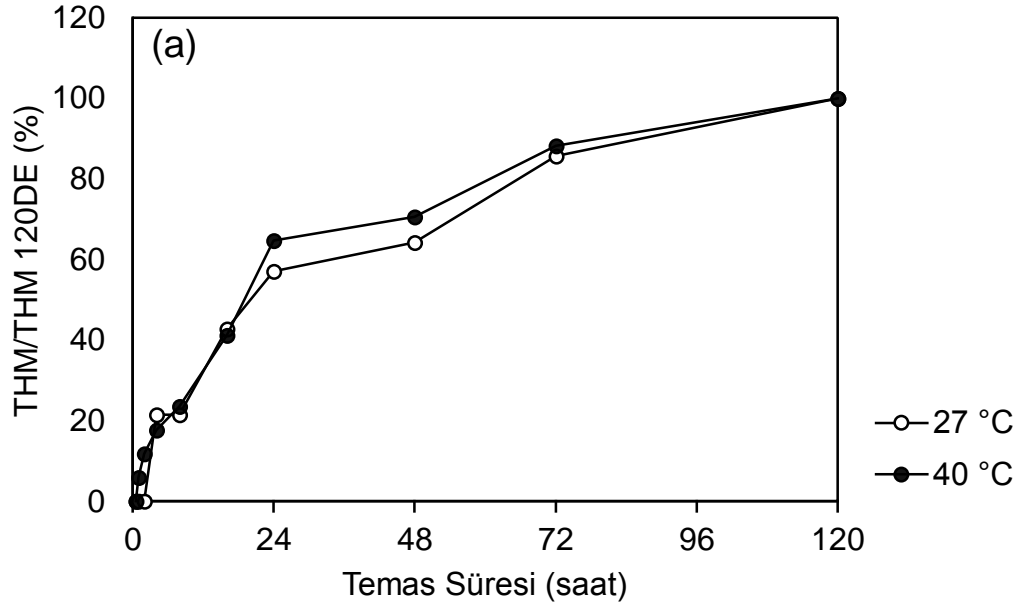
Yüksek sıcaklıkta ilk 4 saat içinde bilinen DYÜ oluşumun aksine, UAOX oluşumu her iki sentetik havuz suyu için hafif bir artış göstermiştir (Şekil 4. 24c ve şekil 4. 25c). Sıcaklık 27°C'den 40°C'ye yükseldiğinde yüzeysel su+İVA karışımı için UAOX konsantrasyonu %49'dan %56'ya yükselmiştir. Yeraltı suyu+İVA karışımı için ise, sıcaklık 27°C'den 40°C'ye yükseldiğinde AOX konsantrasyonu %48'den %54'e yükselmiştir. Bu sonuçlar, yüksek sıcaklıkların, iki sentetik havuz suyu için bilinmeyen DYÜ oluşumunu hızlandırdığını göstermektedir. Bilinmeyen DYÜ'ler daha hızlı oluşum kinetikleri gösterirken, devir süreleri boyunca bilinen DYÜ'lerin oluşumu üzerinde hiçbir sıcaklık etkisi yoktur.



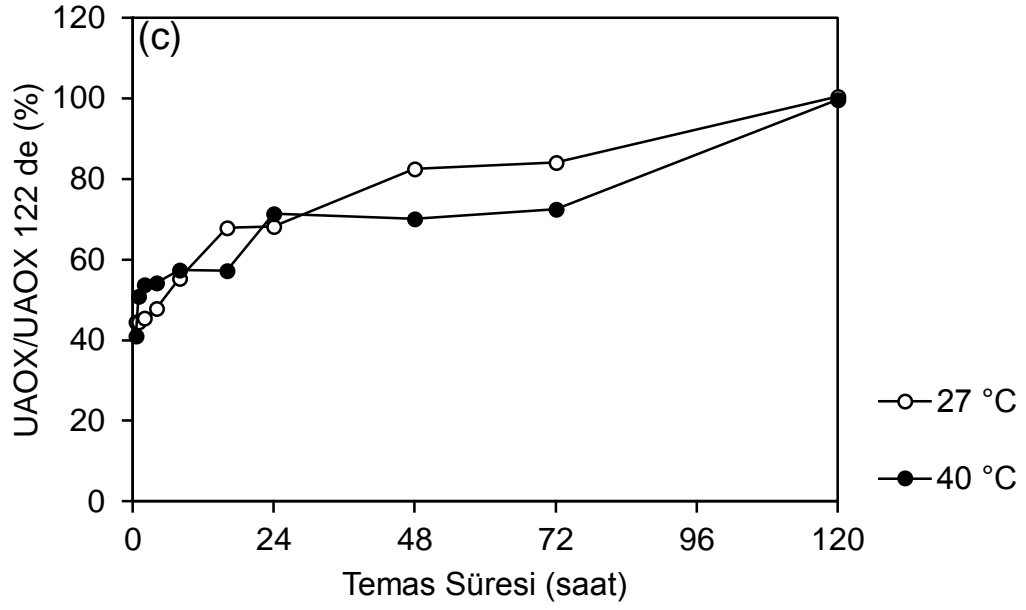
Şekil 4.24. 7,5 pH ve 5 mg/L TOK konsantrasyonu için yüzeysel su+İVA çözeltisinin (a) THM, (b) HAA ve (c) UAOX oluşum kinetikleri



Şekil 4.24. 7,5 pH ve 5 mg/L TOK konsantrasyonu için yüzeysel su+İVA çözeltisinin (a) THM, (b) HAA ve (c) UAOX oluşum kinetikleri



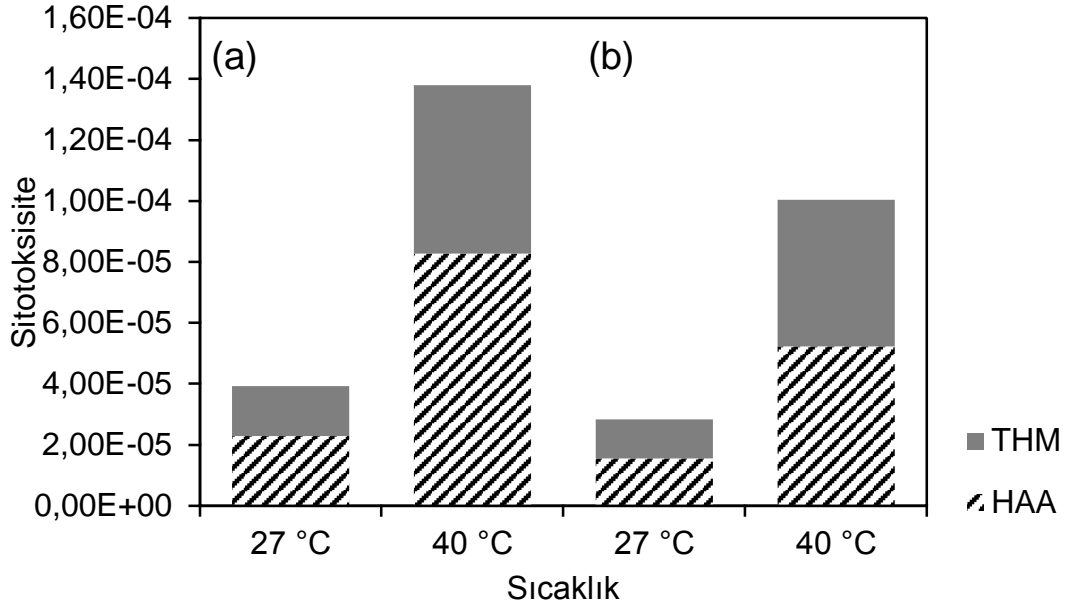
Şekil 4.25. 7,5 pH ve 5 mg/L TOK konsantrasyonu için yeraltı suyu+İVA çözeltisinin (a) THM, (b) HAA ve (c) UAOX oluşum kinetikleri



Şekil 4.25. 7,5 pH ve 5 mg/L TOK konsantrasyonu için yeraltı suyu+İVA çözeltisinin (a) THM, (b) HAA ve (c) UAOX oluşum kinetikleri

4.4.6. Sitotoksosite tahminleri

Şekil 4.26, ölçümü yapılmış bilinen DYÜ'lerden toplam teorik sitotoksosite üzerindeki sıcaklığın etkisini göstermektedir. 1 mg/L TOK konsantrasyonuna sahip klorlu yüzeysel su+İVA ve yeraltı suyu+İVA karışımlarının 27°C ve 40°C'deki sitotoksitesi, Denklem (1) kullanılarak materyal ve yöntem bölümünde açıklandığı gibi tahmin edilmiştir. Sıcaklık 27°C'den 40°C'ye yükseltildiğinde, sitotoksik etkisi artmıştır. Yüzeysel su+İVA'nın toksisitesi 40°C sıcaklıkta yeraltı suyu+İVA'nın toksisitesinden daha fazladır. Bu nedenle yüzeysel sular ile beslenen sıcaklığı arttırılmış havuzlar, yeraltı suları ile beslenenlerden daha genotoksiktir.



Şekil 4.26. 7,5 pH ve 1 mg/L TOK konsantrasyonları için (A) yüzeysel su+İVA ve (B) (Yeraltı suyu+İVA sitetoksosite tahminleri

4.5. Yüzme Havuzlarında Farklı İşletme Koşullarında Dezenfeksiyon Yan Ürünlerinin Oluşum Kontrolü

Dezenfeksiyon koşullarının, pH ve dezenfektan dozajını içeren yüzme havuzlarındaki DYÜ oluşumunda eşit derecede bir etkiye sahip olduğu iyi bilinmektedir. Bu nedenle, bu şartlar altında yüzme havuzlarında bilinen ve bilinmeyen DYÜ oluşumlarının nasıl gerçekleştiğinin anlaşılması, seviyelerini düşürmek için önleyici tedbirlerin alınmasını sağlar ve böylece havuzu suyu kalitesi artar. Genel olarak, azalan klor seviyesi ve pH'daki değişim, DYÜ oluşumunu azaltabilir. Bununla birlikte, gerçekte, bu parametrelerin değiştirilebilme olasılığı, yüzücülerin konforu ve güvenliğinden dolayı yüzme havuzlarında sınırlıdır. Yüzme havuzlarındaki klor seviyesi su arıtma sistemine (havuz yaşı ve havuzun kullanım suyu gibi) ve havuz suyunun pH seviyesine bağlıdır. Havuzlarda tavsiye edilen serbest klor konsantrasyon aralığı Cl_2 olarak 1-5 mg/L'dir, 2-4 mg/L arası ideal bir aralıktır. Yüzme havuzlarında tercih edilen pH aralığı ise 7,4-7,6'dır. Bununla birlikte, Avrupa ülkelerinde, yüzme havuzlarında önerilen serbest klor aralığı genellikle daha

düşüktür. Örneğin, Almanya'da serbest klor konsantrasyonu havuz suyunda 0,3-0,6 mg/L aralığında pH ise 6,5 ila 7,6 aralığında tutulmalıdır (Zwiener vd., 2007). Klor, hipokloröz asit (HOCl) ile hipoklorit iyonu (OCl⁻) (pKa, 25°C=7,5) arasında pH ve sıcaklığa bağlı bir denge gösterir. Bu, pH 7,5'te %50 HOCl ve %50 OCl⁻ olduğu anlamına gelmektedir. HOCl, klorun dezenfeksiyon etkisinden sorumlu ana aktif türdür, ancak HOCl konsantrasyonu, pH_{25°C}=7,8'de eklenen klorun %35,3'üne ve pH_{25°C} =8,2'de eklenen klorun %17,8'ine indirgenir. Bu nedenle dezenfeksiyon etkinliğini sağlamak için havuz suyu pH'sını yakından izlemek ve kontrol etmek çok önemlidir. Cl₂ (sulu) ayrıca HOCl ile dengededir, ancak bu formda bulunan klor oranı yüzme havuzlarında kullanılan pH aralığında çok düşüktür. Örneğin pH'sı 7 olan bir yüzme havuzunda, toplam klorun sadece %0,0017'si Cl₂ (sulu) (20°C, 2,5 g/L Cl⁻) olarak bulunur. Klor konsantrasyonunun yanı sıra havuz suyu pH'sını azaltmak için HOCl konsantrasyonu korunur ve böylece dezenfeksiyon etkinliği korunur.

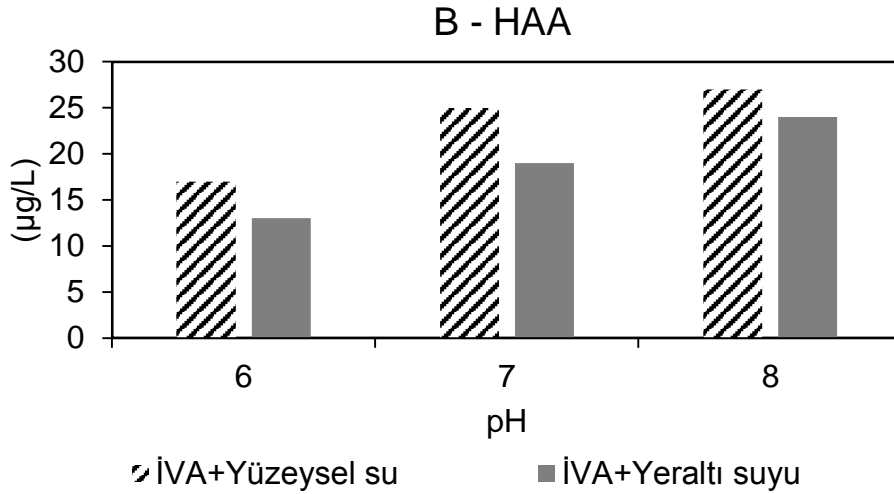
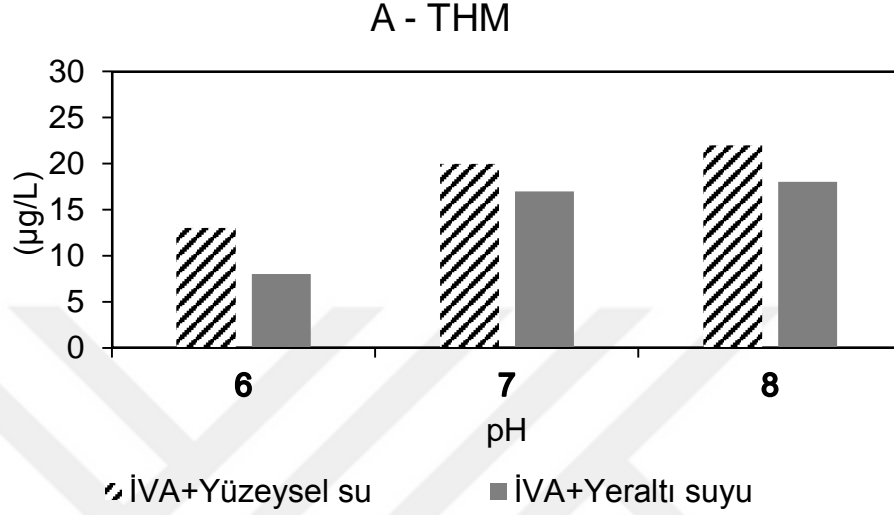
pH ve klor seviyelerinin DYÜ oluşumu üzerindeki etkileri ve laboratuvar ölçekli deneylerde nasıl test edileceği aşağıdaki bölümlerde tartışılacaktır.

4.5.1. pH etkisi

4.5.1.1. Bilinen dezenfeksiyon yan ürün oluşumu üzerinde pH etkisi

THM'lerin ve HAA'lerin oluşumu İVA ile karıştırılan iki sentetik yüzme havuzu suyu (yüzeysel sular ve yeraltı suları) için üç pH koşulunda (6, 7 ve 8) incelenmiştir. Sonuçlar, bilinen iki DYÜ'nün (THM ve HAA) artan pH ile arttığını göstermiştir (Şekil 4.27). Şekilde gösterildiği gibi, THM konsantrasyonları artan pH ile artmıştır. 120 saatlik temas süresinde pH 6, 7 ve 8 için yüzeysel su+İVA karışımına ait THM konsantrasyonları sırasıyla 13, 20 ve 22 µg/L iken yeraltı suyu+İVA karışımına ait THM konsantrasyonları ise sırasıyla 8, 17 ve 18 µg/L'dir. pH 8'deki THM konsantrasyonları, incelenen her iki sentetik havuzu suyu için pH 6'daki değer neredeyse iki katıdır. Yüzme havuzu suyunda pH ile THM oluşumu için bu eğilim, birçok çalışma ile tutarlılık göstermektedir (Kanan, 2010; Hansen vd., 2012a ve b). Kanan

(2010), pH 6, 7 ve 8 seviyelerinde THM oluşumunu incelemiştir. THM oluşumu pH seviyesinin 8'den 6'ya azalmasıyla birlikte %40-60 oranında düşmüştür. Baz katalizli reaksiyonların, yüksek pH'da THM oluşumunu arttırmada önemli roller oynadığı genel olarak kabul edilir.



Şekil 4.27. İki model çözeltinin klorlanması sırasında (A) THM ve (B) HAA oluşumu üzerine pH'nin etkisi

THM oluşum eğilimi ile tutarlı olarak, HAA konsantrasyonları artan pH ile artmıştır. 120 saatlik temas süresinde pH 6, 7 ve 8 için yüzeysel su+İVA karışımına ait HAA konsantrasyonları sırasıyla 17, 25 ve 27 µg/L iken yeraltı suyu+İVA karışımına ait THM konsantrasyonları ise sırasıyla 13, 19 ve 24

$\mu\text{g/L}$ 'dir. İncelenen her iki sentetik havuz suyu için pH 8'deki HAA konsantrasyonları, pH 6'daki değerin neredeyse bir buçuk katıdır. Çalışmada aynı pH bağımlılığının İVA ve yüzeysel suların bir karışımı olduğu bildirilmiştir (Kanan, 2010). Bu, İVA'nın önemli bileşenlerinden biri olan albüminin hidrolizine ve klor ile reaktivitesine bağlı olabilir. Albumin hidrolizi ve klor ile reaksiyonu, daha yüksek pH'da (bir baz katalizli reaksiyon) tercih edilmektedir; bu nedenle albümin ayrışması, yüksek pH'la artar, bu da HAA'leri oluşturan daha fazla öncül maddeyi serbest bırakır. Bir başka çalışmada HAA oluşumu üzerindeki pH etkisi araştırılmıştır (Hansen vd., 2012a). Judd ve Bullock (2003) tarafından geliştirilen İVA çözeltisi kullanılarak yapılan bu çalışmada pH değişiminin HAA oluşumuna bir etkisi bulunamamıştır. Bununla birlikte, aynı araştırmacılar filtre parçacıklarının klorlanması sırasında pH'ın 6'dan 8'e çıkarılmasıyla HAA oluşumunun arttığını keşfetmişlerdir. Bu bulgulara dayanarak, HAA oluşumu üzerindeki pH etkisinin, havuz suyundaki öncü maddelere güçlü bir şekilde bağlı olduğu sonucuna varılabilir. Genel olarak, THM'lerin ve HAA'lerin oluşumu ve özellikleri, farklı türlerin oluşum mekanizmaları tarafından belirlenir. Klor türleri elektrofiller olduğundan, çözünmüş organik maddedeki elektron bakımından zengin bölgeler ile reaksiyona girme eğilimindedirler. Aktive aromatik halkalar gibi organik moleküllerdeki elektro-zengin bölgeler, THM'ler ve HAA'ler için öncül olarak görev yapmıştır. Reckhow vd. (1990) tarafından önerilen reaksiyon mekanizmasına bağlı olarak, THM'ler ve THAA'ler ortak bir öncül yapıya (R-CO-CX_3) sahiptir ve bu türlerin nispi oluşumu, R grubunun ve pH'nin doğası ile belirlenir. Alkali koşullar altında, baz katalizli hidroliz hüküm sürmekte ve daha fazla THM elde edilmektedir. Diğer taraftan, asidik ortamlarda, eğer R grubu bir elektron çiftini molekülün geri kalanına özel olarak bağışlayabilen, kolayca oksitlenebilen bir fonksiyonel grupsa, THAA oluşacaktır. Böyle bir oksidatif bölünmenin yokluğunda, hidroliz hâlâ geçerli olabilir ve THM'lerle sonuçlanabilir. R grubu bir metil grup olduğunda (yani, 1,1,1-trihaloaseton), THM'ler ve DCAA oluşacak fakat TCAA oluşmayacaktır.

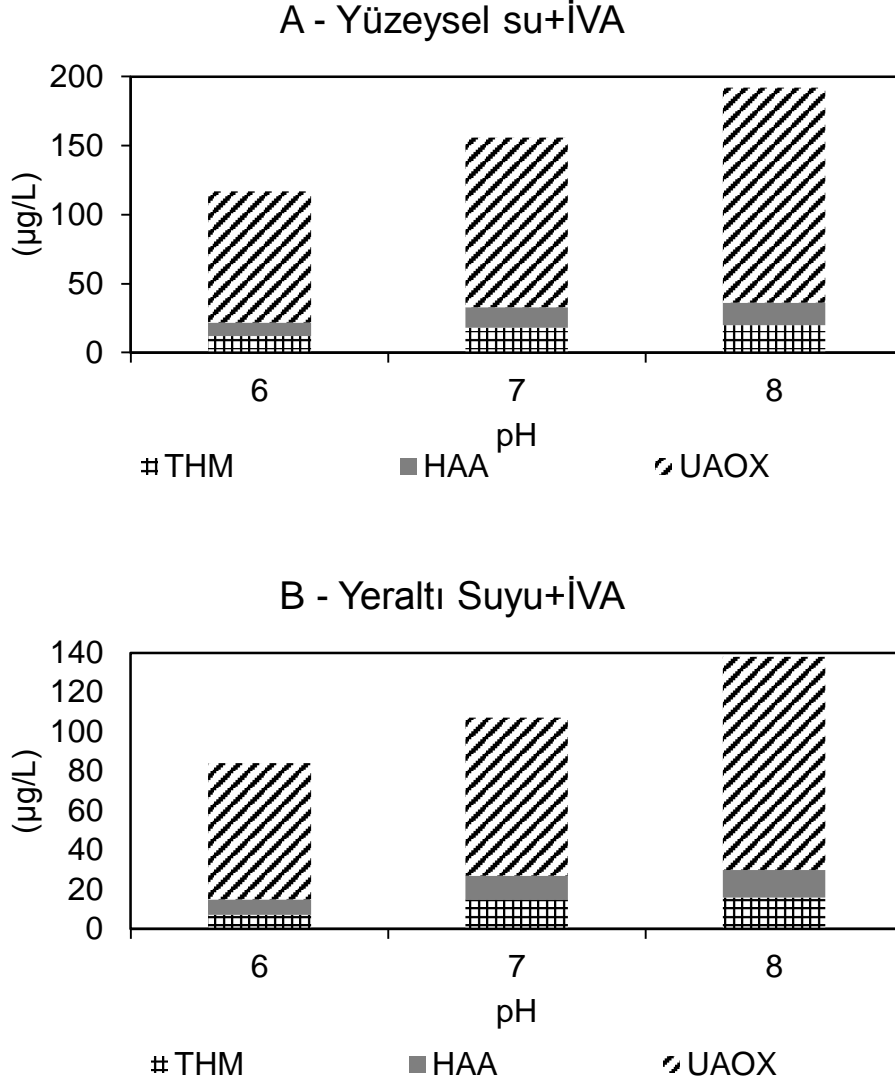
THM ve HAA oluşumu için gözlenen pH eğilimleri, kaynak suları SUVA değerinin havuz sularında THM ve HAA oluşumunun azalmasına katkıda

bulunan bir faktör olduğunu göstermektedir. Yeraltı suyu+İVA karışımının bilinen DYÜ'ler (THM ve HAA) için yüzeysel su+İVA ile karşılaştırıldığında daha az oluşum potansiyeli vermesi, doldurma suyu özelliklerinin etkisinden kaynaklanmaktadır. Son olarak, sonuçlar pH'nin 8'den 6'ya düşmesinin THM ve HAA oluşumunu yaklaşık olarak %40 ila %60 oranında azalttığını açıkça göstermektedir. Ayrıca, klorun dezenfeksiyon verimliliği özellikle HOCl'inin pKa değerinin altında düşük pH ile artmaktadır. Bu nedenle, yüzme havuzlarının nötr pH'ta veya nötr koşulların biraz altında çalıştırılması, DYÜ'lerin kontrolü için bir avantajdır.

4.5.1.2. Bilinmeyen dezenfeksiyon yan ürünler üzerinde pH etkisi

UAOX, Şekil 4.28'de gösterildiği gibi THM ve HAA üzerinde aynı pH bağımlılığını göstermiştir. UAOX konsantrasyonlarının farklı pH değerleri için sıralaması şu şekildedir: $pH8 > pH7 > pH6$. 120 saatlik temas süresinde pH 6, 7 ve 8 için yüzeysel su+İVA karışımına ait UAOX konsantrasyonları sırasıyla 95, 123 ve 156 $\mu\text{g/L}$ iken yeraltı suyu+İVA karışımına ait THM konsantrasyonları ise sırasıyla 68, 80 ve 108 $\mu\text{g/L}$ 'dir. İncelenen her iki sentetik havuz suyu için pH 8'deki UAOX konsantrasyonları, pH 6'daki değerlerin neredeyse bir buçuk katıdır. Bu durum nötr veya alkali koşullar altında bilinmeyen AOX oluşumunun asidik koşullara göre daha fazla olduğunu göstermektedir.

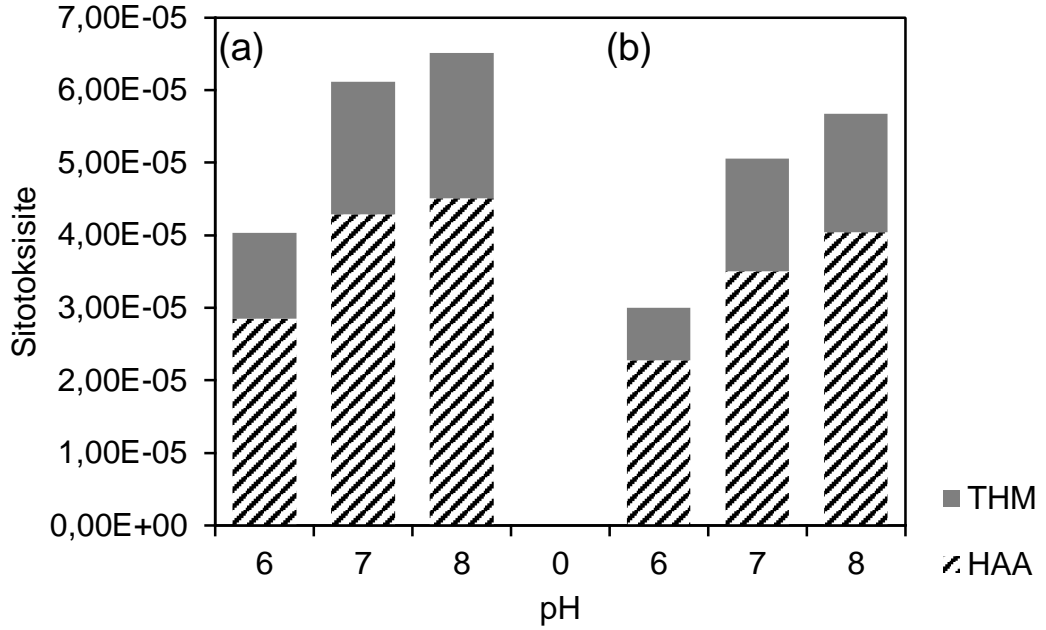
Açıkça, bilinen ve bilinmeyen DYÜ oluşumlarının sonuçlarına bağlı olarak, yüzeysel sular ile karşılaştırıldığında yeraltı sularının havuz suları için doldurma kaynağı olarak kullanılmasının daha avantajlı olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.28. (A) yüzeysel su+İVA, (B) yeraltı suyu+İVA için pH'nin UAOX oranları üzerine etkisi

4.5.1.3. Sitotoksisite tahminleri

DYÜ oluşumunun yüzücü sağlığı üzerindeki etkisini değerlendirmek için, farklı pH değerlerinde klorlanmış iki sentetik havuz suyunun sitotoksisitesi, Denklem (1) kullanılarak materyal ve yöntem bölümünde açıklandığı gibi hesaplanmıştır. pH seviyesinin 6'dan 8'ye yükselmesiyle birlikte sitotoksik potansiyel artmıştır (Şekil 4.29). Bilinen DYÜ grubuna dayanarak toksisiteye en çok katkısı HAA'ler ve bunu takiben THM'ler sağlamıştır.



Şekil 4.29. 1 mg/L TOK konsantrasyonları için (a) yüzeysel su+İVA ve (b) yeraltı suyu+İVA sitotoksosite tahminleri

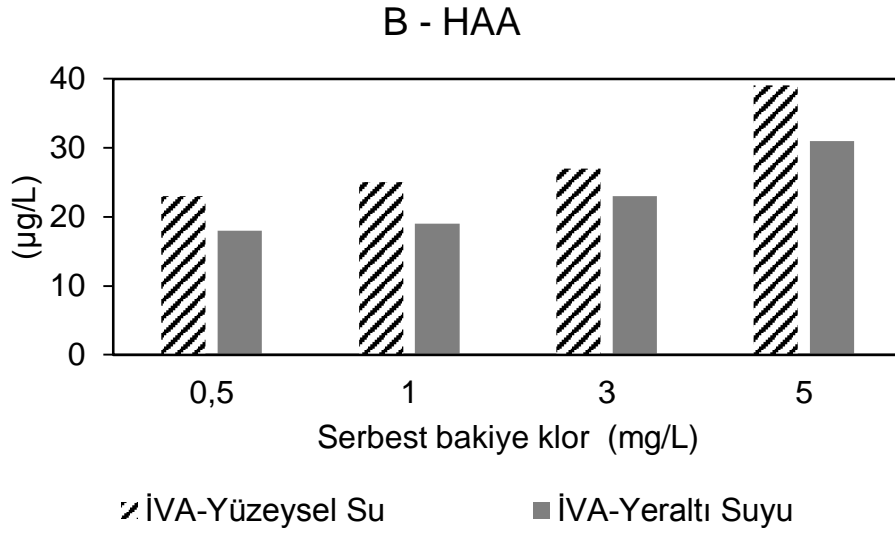
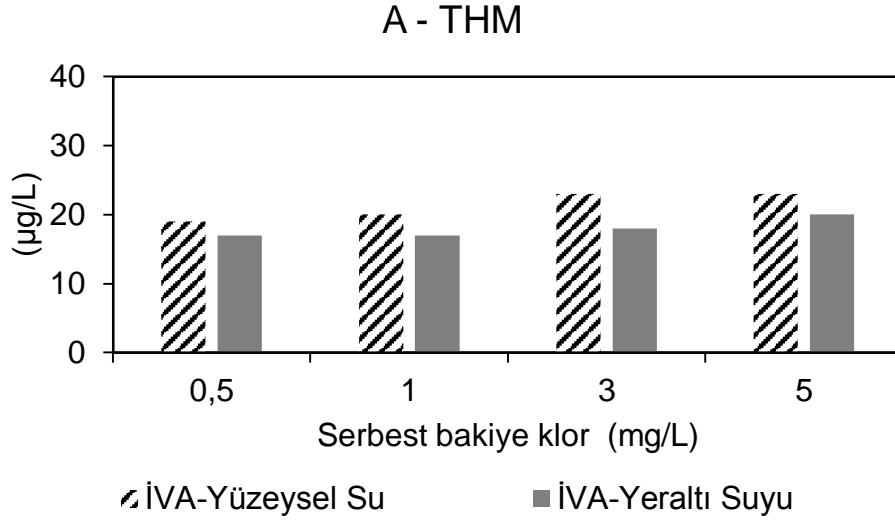
4.5.2. Serbest bakiye klorun etkisi

4.5.2.1. Serbest bakiye klorun bilinen DYÜ oluşumuna etkisi

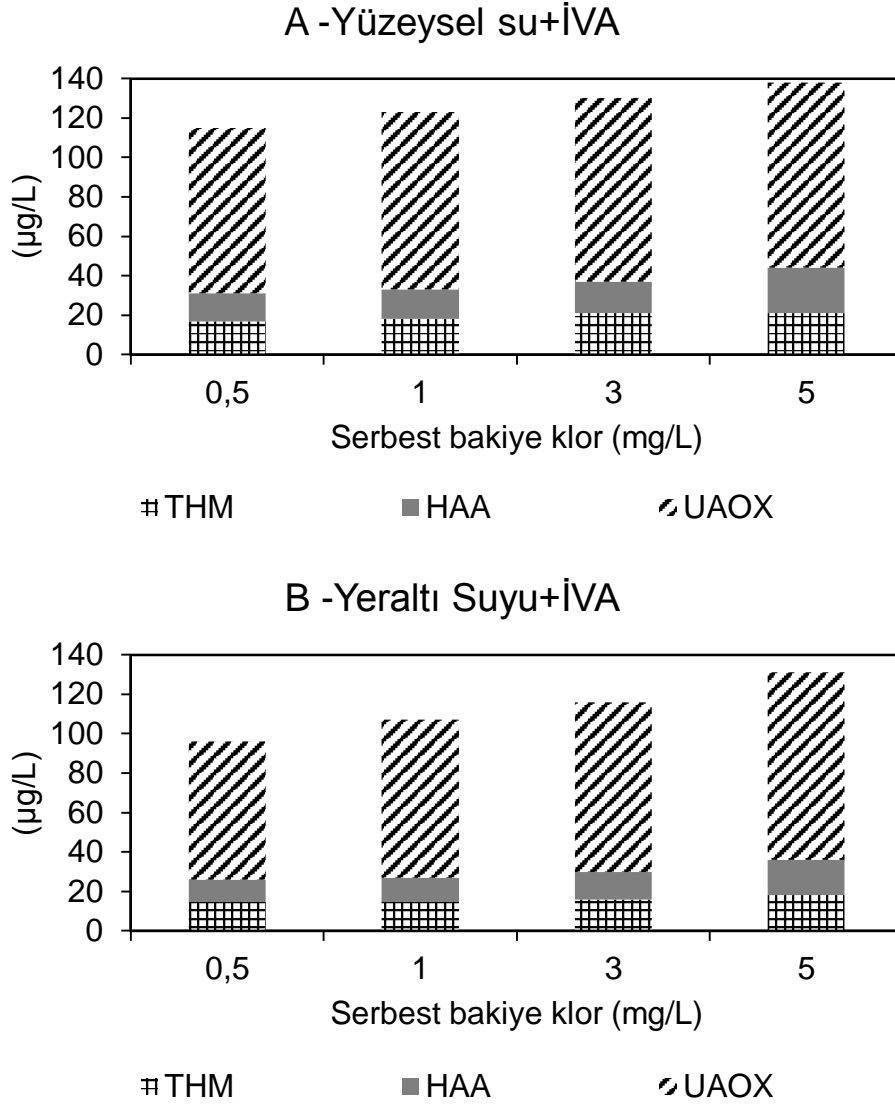
Bulaşıcı hastalıkların önlenmesi için yüzme havuzlarında dezenfeksiyon oldukça önemlidir (Geldreich, 1989). Havuzların dezenfeksiyonunda yaygın olarak klor kullanılır. Klorun yaygın kullanılmasının sebepleri; ucuz olması, yüksek oksidasyon potansiyeline sahip olması ve mikrobiyal kirlenmeye karşı bakiye bırakmasıdır. Halk sağlığı için yüzme havuzlarında sürekli olarak bakiye klor kalıntı olması istenmektedir. Yüzme havuzlarında gerekli olan bakiye dezenfektan seviyeleri 0,3 mg/L'den 5 mg/L'ye kadar değişen oranlardadır (Zwiener vd., 2007). Dünya Sağlık Örgütü iyi bir sirkülasyon ve seyreltme koşuluyla havuzlardaki serbest klor konsantrasyonunun 1 mg/L olmasını tavsiye etmektedir. Ülkemizde ise 06.03.2011 tarihinde yürürlüğe giren "Yüzme Havuzlarının Tabi Olacağı Sağlık Esasları Hakkında Yönetmelik" te yer alan Ek-1'e göre kapalı yüzme havuzlarında olması gereken serbest klor konsantrasyonunun 0,5 ila 1,5 mg/L arasında olması

gerekmektedir. Bakiye klor standartlarına uyum ile havuzlarda mikrobiyal açıdan kalite sağlanmaktadır. Ancak dezenfeksiyon sürecinde havuz suyunda bulunan DOM, inorganik maddeler (Br⁻, I⁻, NO₂⁻ gibi) ve insan vücut artıkları (İVA; ter ve idrar bileşenleri, deri parçaları, saç, mikroorganizmalar, kozmetikler ve diğer insanla ilgili ürünler) ile klor gibi dezenfektanlar reaksiyona girerek mutajenik ve karsinojenik DYÜ'leri oluşturmaktadır.

Yüzme havuzlarında bakiye klorun DYÜ oluşumu üzerindeki etkisini araştırmak için, dört bakiye klor değeri test edilmiştir: 0.5, 1, 3 ve 5 mg/L. Şekil 4.30'da gösterildiği gibi bakiye klor konsantrasyonu arttıkça DYÜ oluşumu artmıştır. Literatürde farklı İVA çözeltileri için yapılan çalışmada bakiye klor konsantrasyonu arttıkça DYÜ oluşumunun arttığı rapor edilmiştir (Kanan, 2010; Kanan ve Karanfil, 2011; Hansen vd., 2012). Bakiye klor 0,5 mg/L'den 5 mg/L arttığında, THM konsantrasyonu yüzeysel ve yeraltı suyu için sırasıyla %21 ve %18 oranında artmıştır. Bakiye klor konsantrasyonunun HAA oluşumu üzerindeki etkisi, THM ile karşılaştırıldığında daha fazladır. Bakiye klor 0.5 mg/L'den 5 mg/L arttığında, HAA konsantrasyonu yüzeysel ve yeraltı suyu için sırasıyla %69 ve %72 oranında artmıştır. Bakiye klor konsantrasyonunun THM ve HAA oluşumunda etkisinin farklı olmasının temel nedeni bu DYÜ'lerin öncülerinin farklı klor reaktiflerine sahip olmasıdır. Klor ihtiyacı ve THM oluşumu arasında lineer bir ilişki olduğu literatürde belirtilmiştir (Boccelli vd. 2003). Ancak klor ihtiyacı karşılandıktan sonra bakiye klor seviyeleri ile kloroform oluşumu arasında zayıf bir korelasyon olduğu rapor edilmiştir (Garcia-Villanova vd., 1997). Bakiye klor konsantrasyonunun HAA oluşumu üzerine etkisi THM'lerden oldukça yüksektir. Bu trend, klorun İVA çözeltisindeki albumin ile klor reaktivitesinden kaynaklanabilir. Klor dozu arttıkça daha yüksek bir albümin hidrolizi oluşmaktadır. Önceki bölümlerde bahsedildiği gibi İVA çözeltisinin HAA oluşumu THM'e göre daha fazladır. Yüzeysel suda THM ve HAA oluşumu yeraltı suyundan daha yüksektir. Her iki doldurma suyu aynı TOK değerine sahip olmasına rağmen yüzeysel sudaki yüksek DYÜ oluşumunun nedeni suyun aromatik yapısıyla ilişkilendirilmektedir.



Şekil 4.30. İki model çözeltinin klorlanması sırasında (A) THM ve (B) HAA oluşumu üzerine serbest klorun etkisi



Şekil 4.31. (A) (İVA+Yüzeysel) su ve (B) (İVA+Yeraltı suyu) için serbest klorun UAOX oranları üzerindeki etkisi

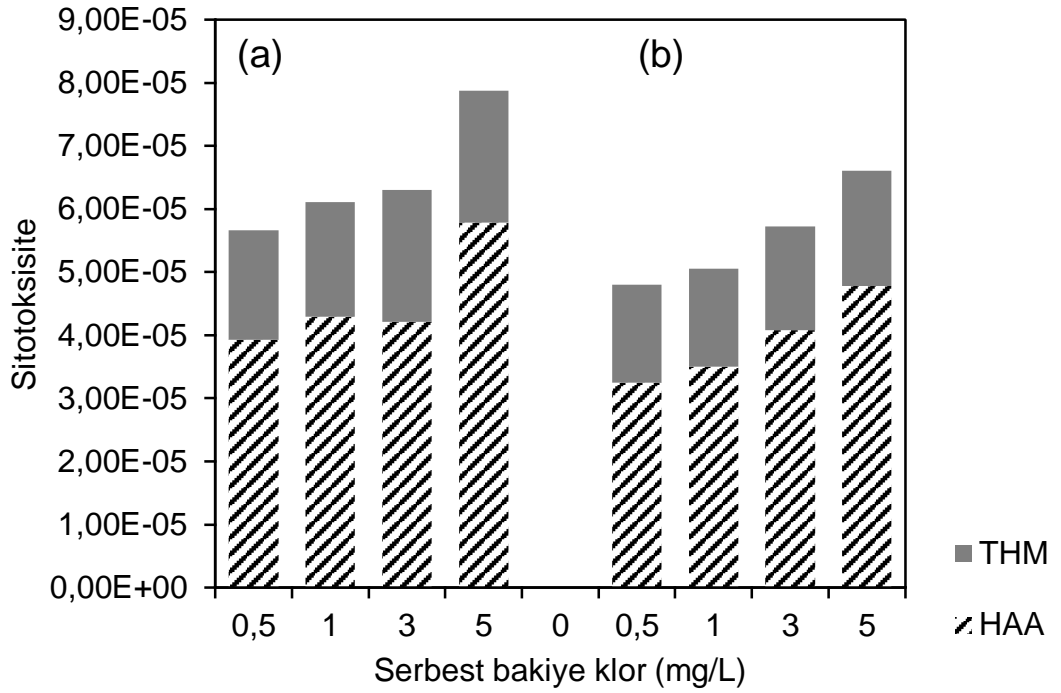
4.5.2.2. Serbest bakiye klorun bilinmeyen DYÜ oluşumuna etkisi

Şekil 4. 31, bakiye klor konsantrasyonunun bilinmeyen DYÜ konsantrasyonuna etkisini göstermektedir. Her iki doldurma suyu için en düşük bilinmeyen DYÜ konsantrasyonu 0,5 mg/L bakiye klor konsantrasyonu için gözlenmiştir. Bakiye klor konsantrasyonunun 0,5 mg/L'den 5 mg/L'ye artması sonucu bilinmeyen DYÜ konsantrasyonunda artış gözlenmiştir. Ancak artış oranı düşüktür. AOX artışının daha fazla olmasına rağmen, bilinmeyen DYÜ oranında artışın az olmasının nedeni HAA oluşumundaki artışın yüksek

olmasıdır. Tüm test edilen bakiye klor değerleri için, yeraltı suyunda oluşan bilinmeyen DYÜ konsantrasyonları yüzeysel suya göre daha düşüktür.

4.5.2.3. Sitotoksosite tahminleri

Şekil 4.32, ölçümü yapılmış bilinen DYÜ'lerden toplam teorik Sitotoksosite tahmini üzerindeki sıcaklığın etkisini göstermektedir. 5 mg/L TOK konsantrasyonu için 27°C'de klorlu yüzeysel su+İVA ve yeraltı suyu+İVA çözeltisinin sitotoksosite tahmini, Denklem (1) kullanılarak materyal ve yöntem bölümünde açıklandığı gibi tahmin edilmiştir.



Şekil 4.32. 1 mg/L TOK konsantrasyonları için (a) yüzeysel su+İVA ve (b) yeraltı suyu+İVA sitotoksosite.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Yüzme havuzlarında DYÜ öncülleri kompleks ve değişkendir ancak 2 ana grup olarak sınıflandırılabilir; 1) şebekeden alınan doldurma suyundan gelen DOM ve 2) yüzücüler tarafından salınan ter ve idrar bileşenleri, deri parçaları, saç, mikroorganizmalar, kozmetikler ve diğer insanla ilgili ürünler gibi vücut atıkları (İVA). Bu tez çalışmanın sonuçları aşağıda özetlenmiştir.

- Klorlama sonucu İVA çözeltisinin DYÜ oluşum potansiyeli doldurma suyundan gelen öncül maddelerden daha fazladır. Ayrıca İVA çözeltisinin klor talebi doldurma sularına göre daha yüksektir.
- İVA çözeltisi daha fazla HAA oluşumuna sebep olurken doldurma suyunda THM oluşumu daha fazladır. Bu sonuç İVA çözeltisinin HAA'ların öncülleri olarak kabul edilen hidrofilik yapıda düşük molekül ağırlıklı organik bileşikler içerdiğini göstermektedir.
- Doldurma suyu olarak kullanılan yüzeysel su ile yeraltı suyu kıyaslandığında, yeraltı suyunun DYÜ oluşum potansiyeli daha azdır. Bu sonuç yüzeysel suyun yeraltı suyundan biraz daha yüksek aromatik karaktere sahip olduğunu göstermektedir.
- Sıcaklığın 27°C'den 40°C'ye artırılması AOX, THM ve HAA oluşumunu artırmıştır. Bunun nedeni sıcaklık arttıkça reaksiyon kinetiğinin artmasıdır.
- 1, 2,5 ve 5 mg/L olmak üzere üç farklı TOK konsantrasyonu test edilmiştir. TOK konsantrasyonu arttıkça THM, HAA ve AOX oluşumu artmıştır. Havuz sularında TOK'un artışının temel nedeni yüzücülerden kaynaklı öncül madde miktarlarının artmasıdır. Bu sebeple havuz kullanımlarının kontrol edilmesi önemlidir. Yüzücü kaynaklı öncüllerin azaltılması yüzücülerin kişisel hijyene dikkat etmesi ile sağlanabilir. TOK değerleri 10 mg/L aştığı zaman havuz suyunun doldurma suyu ile seyreltilmesi ile TOK değerleri düşürülebilir.

- Reaksiyon süresi arttıkça AOX, THM ve HAA oluşumu artmıştır. Aynı temas süresi için THM oluşumu HAA göre daha hızlıdır. 5 günlük sonuçlara bakıldığında ilk 8 saatte DYÜ'lerin yaklaşık %50'sinin oluştuğu gözlenmiştir.
- HAA kinetiğinin yavaş olmasından avantaj sağlanabilir. Su devri sırasında HAA öncüllerinin arıtma prosesi ile giderilmesi için iyi bir durumdur.
- Artan temas süresi hem AOX hem de UAOX oluşumunu arttırmıştır. Zamanın etkisi AOX ve UAOX oluşumları için farklılık göstermiştir. Artan temas süresiyle fazla UAOX oluşurken aynı temas süresi için AOX oluşumu daha azdır.
- İVA çözültisi için farklı TOK seviyesi ve reaksiyon sürelerinde bilinmeyen AOX'un bilinen AOX'a oranı reaksiyon süreleriyle azalmaktadır.
- THM'ler ve HAA'lardaki halojenlerin AOX'a olan toplam kütle katkısı İVA çözültisi için tüm TOK seviyelerinde %9-12 ile %15-17 arasında değişmiştir.
- UAOX oluşumundaki artış yüksek sıcaklığa daha fazla bağımlı olmasına rağmen AOX oluşumunu daha az etkilemiştir.
- Klorlu numunelerin toksisitesinin tahmini, azalan pH ile artan HAN ve azalan THM'nin karşılaştırılmasını sağlamıştır. Toksikite, HAN oluşumuna benzer şekilde azalan pH ile artmıştır. Ayrıca, havuz suları için optimum pH aralığı pH 7,0-7,2 olarak belirlenmiştir. Daha geniş pH aralığında (pH 6,8-7,5) DYÜ oluşumundaki etki, yüzme havuzlarında DYÜ oluşumunu etkileyebilecek diğer faktörlere kıyasla minimal düzeydedir.
- Havuz suyunun devir oranı, günlük olarak seyreltilmesi ve havuz kullanıcılarının sayısı DYÜ'lerin (özellikle uçucu olmayan ve yüksek

oranda çözünür) ve bunların öncülerinin havuz suyunda birikmesini önlemeye büyük katkı sağlayacaktır.

- Klorlama sonucu İVA çözültisinin DYÜ oluşum potansiyeli doldurma suyundan gelen öncül maddelerden daha fazladır. Ayrıca İVA çözültisinin klor talebi doldurma sularına göre daha yüksektir.
- İVA çözültisi daha fazla HAA oluşumuna sebep olurken doldurma suyunda THM oluşumu daha fazladır. Bu sonuç İVA çözültisinin HAA'ların öncülleri olarak kabul edilen hidrofilik yapıda düşük molekül ağırlıklı organik bileşikleri içerdiğini göstermektedir.
- pH etkisini belirlemek amacıyla 6, 7 ve 8 olmak üzere 3 farklı pH değeri test edilmiştir. pH arttıkça DYÜ oluşumu artmıştır. pH'nın artması hidroliz reaksiyonu ile öncül miktarında artışa sebep olduğundan DYÜ miktarı arttığı söylenebilir. Yüzme havuzlarını nötr pH'larda veya nötr koşulların biraz altında işletmek DYÜ'lerin kontrolü için bir avantajdır. Bu pH değerlerinde dezenfeksiyon etkinliği daha fazla olan HOCl miktarı fazladır ve daha az DYÜ oluştuğu testler ile ispatlanmıştır.
- 0.5, 1, 3 ve 5 mg/L olmak üzere dört bakiye klor değeri yüzme havuzlarında bakiye klorun DYÜ oluşumu üzerindeki etkisini araştırmak için test edilmiştir. Bakiye klor konsantrasyonu arttıkça DYÜ oluşumu artmıştır. Filtrasyon, UV sistemleri gibi arıtma proseslerinin etkinliği artırılması ile etkin patojen giderimi sağlanırsa daha düşük bakiye klor konsantrasyonlarında havuzlar işletilebilir. Böylelikle daha az kimyasal eklenmesi ve etkin patojen giderimi ile hem kimyasal hem de biyolojik açıdan daha güvenli/kaliteli su sağlanmış olur.

Bu çalışma sürecinde elde edilen sonuçlardan kazanılan bilgi ve tecrübeye dayanarak havuz işletmecileri ve yüzücüler için aşağıdaki öneriler sıralanmıştır:

- Doldurma suyu kalitesi önemlidir. Klorlanmış doldurma suları hem DYÜ öncülerini hem DYÜ'leri içermektedir. Doldurma suyunda bulunan DYÜ öncülerini önceden gidermek en fizibil çözümdür. Çünkü yüzme havuzunda İVA'nın ilave olmasıyla öncülerini gidermek daha karmaşık bir hale gelecektir.
- Doldurma suyu bromür içerirse veya bromür bazlı dezenfektanlar kullanılırsa, bu durum bromlu DYÜ oluşumunu tetikleyecektir. Bromlu DYÜ'ler klorlu DYÜ'lere göre daha toksiktir.
- Havuz sistemlerinde kullanılan arıtma prosesleri çoğunlukla partiküler maddeleri gidermeye yöneliktir ve bu prosesler DYÜ öncülerinin giderimi için yetersiz kalmaktadır. DYÜ öncülerinin giderilmesi için aktif karbon adsorpsiyon prosesleri kullanılabilir. Özellikle TOK değerinde artış varsa arıtım daha da önemli olmaktadır. Aktif karbon adsorpsiyonu, klor ile reaksiyona girmemiş İVA'nın giderimini öncelikli olarak hedeflemektedir.
- DYÜ öncülerinin kontrolü için yüzücülerin kişisel hijyene dikkat etmesi oldukça önemlidir.
- Havuz kullanımından önce duş alınması yüzücülerden kaynaklı insan atıklarının dolayısıyla DYÜ öncüllerinin miktarını önemli oranda azaltacaktır.
- Havuzlardaki yüzücü sayıları takip edilmelidir. İnsan kaynaklı DYÜ öncülerinin miktarı yüzücü sayısı ile orantılı olarak artmaktadır.
- Yüzücü sayısına göre havuz suyu gerektiğinde taze su ile seyreltilmelidir. Özellikle TOK'daki artış takip edilerek gerekli seyreltmeler yapılmalıdır.

- Havuz sularındaki tüm suyun imkân ölçüsünde yıllık olarak yenilenmesi oluşacak DYÜ miktarlarını da sınırlayacaktır.
- Havuzlarda havalandırma oldukça önemlidir. Uçucu özellikteki DYÜ'lerin ortamdaki uzaklaştırılması bu şekilde sağlanabilir.
- DYÜ oluşumunun azaltılması için havuz suyunun pH değeri yönetmeliklerde izin verilen alt sınır değere yaklaştırılmalıdır.
- Bakiye klor miktarı ne kadar az olurda o kadar daha az DYÜ oluşmaktadır. Bu sebeple bakiye klor konsantrasyonu ayarlaması önemlidir.
- Tez çalışmasının özgünlüğünü oluşturan noktalardan birisi de havuzlardaki AOX parametresinin ölçümüdür. DYÜ analizlerine göre daha basit bir yöntem olan AOX'un, yüzme havuzlarında kontrol parametresi olarak kullanılması havuz suyunun DYÜ içeriği açısından bir fikir oluşturabilir.

KAYNAKLAR

- Afifi, M.Z., Blatchley, E.R., 2015. Seasonal dynamics of water and air chemistry in an indoor chlorinated swimming pool. *Water Res.* 68C, 771–783.
- Aggazzotti, G., Fantuzzi, G., Predieri, G., Tartoni, P.L., 1990. Plasma chloroform concentrations in swimmers using indoor swimming pools. *Arch. Environ. Health* 45 (3), 175-179.
- Aggazzotti, G., Fantuzzi, G., Righi, E., Predieri, G., 1995. Environmental and biological monitoring of chloroform in indoor swimming pools. *J. Chromatogr.* 710 (1), 181-190.
- Aggazzotti, G., Fantuzzi, G., Righi, E., Predieri, G., 1998. Blood and breath analyses as biological indicators of exposure to trihalomethanes in indoor swimming pools. *Sci. Total Environ.* 217 (1-2), 155-163.
- ANSES, 2012. Health Risk Assessment in Swimming Pools. Part 1: Regulated Pools.
- Aprea, M.-C., Banchi, B., Lughini, L., Pagliantini, M., Peruzzi, A., Sciarra, G., 2010. Disinfection of swimming pools with chlorine and derivatives: formation of organochlorinated and organobrominated compounds and exposure of pool personnel and swimmers. *Nat. Sci.* 2 (02), 68.
- Ates N., Kaplan S. S., Sahinkaya E., Kitis M., Dilek F. B., Yetis U., 2007. Occurrence of disinfection by-products in low DOC surface waters in Turkey. *Journal of Hazardous Materials* 142 526–534.
- Beech, J.A., Diaz, R., Ordaz, C., Palomeque, B. 1980. "Nitrates, chlorates and trihalomethanes in swimming pool water", *American Journal of Public Health*, 70, 79-82.
- Benoit, F.M., Jackson, R., 1987. Trihalomethane formation in whirlpool SPAs. *Water Res.* 21 (3), 353–357.
- Bernard, A., Carbonnelle, S., de Burbure, C., Michel, O., Nickmilder, M., 2006. Chlorinated pool attendance, atopy, and the risk of asthma during childhood. *Environ. Health Perspect.* 114, 1567-1573.
- Blatchley, E.R., Cheng, M.M., 2010. Reaction mechanism for chlorination of urea. *Environ. Sci. Technol.* 44 (22), 8529–8534.
- Boccelli, D.L., Tryby, M.E., Uber, J.G. 2003. "A reactive species model for chlorine decay and THM formation under rechlorination conditions", *Water Research*, 37, 2654-2666.

- Bond T., Templeton M. R., Kamal N. H. M., Graham N., Kanda R., 2015. Nitrogenous Disinfection Byproducts in English Drinking Water Supply Systems: Occurrence, Bromine Substitution and Correlation Analysis. *Water Research*, 85, 85-94.
- Borgmann-Strahsen, R. 2003. "Comparative assessment of different biocides in swimming pool water", *International Biodeterioration and Biodegradation*, 51, 291-297.
- Cardador, M.J., Gallego, M., 2011. Haloacetic acids in swimming pools: swimmer and worker exposure. *Environ. Sci. Technol.* 45, 5783-5790.
- Caro, J., Gallego, M., 2007. Assessment of exposure of workers and swimmers to trihalomethanes in an indoor swimming pool. *Environ. Sci. Technol.* 41 (13), 4793-4798.
- Caro, J., Gallego, M., 2008. Alveolar air and urine analyses as biomarkers of exposure to trihalomethanes in an indoor swimming pool. *Environ. Sci. Technol.* 42 (13), 5002-5007.
- Chlorine Chemistry Council, 2003. *Drinking Water Chlorination: A Review of Disinfection Practices and Issues*. Arlington, VA.
- Chowdhury, S., Champagne, P., McLellan, P.J., 2010. Investigating effects of bromide ions on trihalomethanes and developing model for predicting bromodichloromethane in drinking water. *Water Res.* 44 (7), 2349-2359.
- Chowdhury, S., Al-Hooshani, K., Karanfil, T. 2014. "Disinfection byproducts in swimming pool: occurrences, implications and future needs", *Water Research*, 53, 68–109.
- Chu, H., Nieuwenhuijsen, M.J. 2002. "Distribution and determinants of trihalomethanes concentrations in indoor swimming pools", *Occupational and Environmental Medicine*, 59(4), 243-247.
- Cimentiere, N., De Laat, J. 2014. "Effects of UV-dechloramination of swimming pool water on the formation of disinfection by-products: A lab-scale study", *Microchemical Journal*, 112, 34-41.
- Cowman, G.A., Singer, P.C., 1996. Effect of bromide ion on haloacetic acid speciation resulting from chlorination and chloramination of aquatic humic substances. *Environ. Sci. Technol.* 30 (1), 16–24.
- Daiber, E.J., DeMarini, D.M., Ravuri, S.A., Liberatore, H.K., Cuthbertson, A.A., Thompson-Klemish, A., Byer, J.D., Schmid, J.E., Afifi, M.Z., Blatchley, E.R., Richardson, S.D., 2016. Progressive increase in disinfection byproducts and mutagenicity from source to tap to swimming pool and spa water: impact of human inputs. *Environ. Sci. Technol.* 50 (13), 6652–6662.

- De Laat, J., Feng, W., Freyfer, D.A., Dossier-Berne, F., 2011. Concentration levels of urea in swimming pool water and reactivity of chlorine with urea. *Water Res.* 45 (3), 1139–1146.
- DIN, 2012. Treatment of the Water of Swimming Pools and Baths - Part 1: General Requirements, Germany Standard DIN 19643-1: 2012-11.
- Dyck, R., Sadiq, R., Rodriguez, M.J., Simard, S., Tardif, R. 2011. “Trihalomethane exposures in indoor swimming pools: a level III fugacity model”, *Water Research*, 45(16), 5084- 5098.
- E, Y., Bai, H., Lian, L., Li, J., Blatchley, E.R., 2016. Effect of chloride on the formation of volatile disinfection byproducts in chlorinated swimming pools. *Water Res.* 105, 413–420 (Elsevier Ltd.).
- Erdinger, L., Kühn, K.P., Kirsch, F., Feldhues, R., Fröbel, T., Nohynek, B., Gabrio, T., 2004. Pathways of trihalomethane uptake in swimming pools. *Int. J. Hyg. Environ. Health* 207 (6), 571–575.
- Erdinger, L.; Klaus K.; Gabrio, T. 2005. Formation of trihalomethanes in swimming pool water-identification of precursors and kinetics of formation, International Conference on Health and Water Quality Aspects of the Man Made Recreational Water Environment, Margitsziget, Budapest.
- Fabris, R., Chow, C.W.K., Drikas, M., Eikebrokk, B., 2008. Comparison of NOM character in selected Australian and Norwegian drinking waters. *Water Res.* 42 (15), 4188–4196.
- Fan, L., Harris, J.L., Roddick, F.A., Booker, N.A., 2001. Influence of the characteristics of natural organic matter on the fouling of microfiltration membranes. *Water Res.* 35 (18), 4455–4463.
- Fantuzzi, G., Righi, E., Predieri, G., Ceppelli, G., Gobba, F., Aggazzotti, G. 2001. “Occupational exposure to trihalomethanes in indoor swimming pools”, *Science of the Total Environment*, 264(3), 257–265.
- Florentin, A., Hautemanière, A., Hartemann, P. 2011. “Health effects of disinfection byproducts in chlorinated swimming pools”, *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 214, 461-469.
- Font-Ribera, L., Kogevinas, M., Zock, J.P., Gomez, F.P., Barreiro, E., Nieuwenhuijsen, M.J., Villanueva, C.M., 2010. Short-term changes in respiratory biomarkers after swimming in a chlorinated pool. *Environ. Health Perspect.* 118 (11), 1538-1544.
- Garcia-Villanova, R.J., Garcia, C., Gomes, J.A., Garcia, M.P., Ardanuy, R. 1997. “Formation, evolution and modeling of trihalomethanes in the drinking water of a town: II. In the distribution system”, *Water Research*, 31(6), 1405-1413.

- Geldreich, E.E. 1989. "Drinking water microbiology – new directions toward water quality enhancement", *International Journal of Food Microbiology*, 9, 295-312.
- Glauner, T., Kunz, F., Zwiener, C., Frimmel, F.H. 2005. "Elimination of swimming poolwater disinfection by-products with advanced oxidation processes (AOPs)", *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica*, 33 (6), 585–594.
- Goeres, D.M., Palys, T., Sandel, B.B., Geiger, J. 2004. "Evaluation of disinfectant efficacy against biofilm and suspended bacteria in a laboratory swimming pool model", *Water Research*, 38, 3103-3109.
- Goshorn, R.W., 1922. *Chemical Studies of Swimming-pool Water*. In: *Hahnemannian Monthly*, Ivii. Hahnemann Medical College of Philadelphia, pp. 460e469.
- Hang, C., Zhang, B., Gong, T., Xian, Q. 2016. "Occurance and heath risk assesment of halogenated disinfection byroducts in indoor swimming pool water", *Science of the Total Environment*, 54, 425-431.
- Hansen, K.M.S., Willach, S., Antoniou, M.G., Mosbaek, H., Albrechtsen, H.J., Andersen, H.R., 2012a. Effect of pH on the formation of disinfection byproducts in swimming pool water-is less THM better? *Water Res.* 46 (19), 6399–6409.
- Hansen, K.M.S., Willach, S., Mosbaek, H., Andersen, H.R., 2012b. Particles in swimming pool filters – Does pH determine the DBP formation? *Chemosphere* 87 (3), 241–247.
- Hansen, K.M.S., Albrechtsen, H.J., Andersen, H.R., 2013a. Optimal pH in chlorinated swimming pools-balancing formation of by-products. *J. Water Health* 11 (3), 465–472.
- Hansen, K.M.S., Zortea, R., Piketty, A., Vega, S.R., Andersen, H.R., 2013b. Photolytic removal of DBPs by medium pressure UV in swimming pool water. *Sci. Total Environ.* 443, 850–856.
- Hansen, Kamilla M.S., Willach, Sarah, Mosbæk, Hans, Andersen, Henrik R., 2012. Particles in swimming pool filters – Does pH determine the DBP formation? *Chemosphere*, 87(3), 241-247.
- Hua, G., Reckhow, D.A. 2007. "Characterization of disinfection byproduct precursors based on hydrophobicity and molecular size", *Environ Science Technology*, 41(9), 3309-15.
- Hua, G.; and Reckhow, D. A. 2008. DBP formation during chlorination: Effect of reaction time, pH, dosage, and temperature. *Journal of American Water Works Association*, 100(8): 82-89.

- Jeong, C.H., Gao, L., Dettro, T., Wagner, E.D., Ricke, W.A., Plewa, M.J., Flaws, J.A. 2016. "Monohaloacetic acid drinking water disinfection by-products inhibit follicle growth and steroidogenesis in mouse ovarian antral follicles in vitro", *Reproductive Toxicology*, 62, 71-76.
- Judd, S.J., Jeffrey, J.A., 1995. Trihalomethane formation during swimming pool water disinfection using hypobromous and hypochlorous acids. *Water Res.* 29 (4), 1203-1206.
- Judd, S. J.; and Black, S. H. 2000. Disinfection by-products formation in swimming pool waters: A simple mass balance. *Water Research*, 34 (5): 1611-1619.
- Judd, S.J., Bullock, G., 2003. The fate of chlorine and organic materials in swimming pools. *Chemosphere* 51 (9), 869–879.
- Kanan, A. (2010) Occurrence and formation of disinfection by-products in indoor swimming pools water. Dissertation, Environmental Engineering, Clemson University.
- Kanan, A. and Karanfil, T. (2011) Formation of disinfection by-products in indoor swimming pool water: The contribution from filling water natural organic.
- Keuten, M.G.A., Verberk, J.Q.J.C., Van Dijk, J.C., van Loosdrecht, M.C.M., 2009. Biofilm formation at nonchlorinated swimming pool conditions. In: *Swimming Pool and Spa International Conference*, London, March 2009.
- Keuten, M.G., Schets, F.M., Schijven, J.F., Verberk, J.Q., van Dijk, J.C., 2012. Definition and quantification of initial anthropogenic pollutant release in swimming pools.
- Keuten, M.G.A., Peters, M.C.F.M., Daanen, H.A.M., De Kreuk, M.K., Rietveld, L.C., van Dijk, J.C., 2014. Quantification of continual anthropogenic pollutants released in swimming pools. *Water Res.* 53, 259–270.
- Kim, H., Han, K., 2011. Swimmers contribute to additional formation of N-nitrosamines in chlorinated pool water. *Toxicol. Environ. Health Sci.* 3 (3), 168–174.
- Kim, H., Shim, J., Lee, S. 2002. "Formation of disinfection by-products in chlorinated swimming pool water", *Chemosphere*, 46(1), 123–130
- Kitis, M., Yigit, N.O., Harman, B.I., Muhammetoglu, H., Muhammetoglu, A., Karadirek, I.E., Palancic, I. 2010. "Occurrence of trihalomethanes in chlorinated groundwaters with very low natural organic matter and bromide concentrations", *Environmental Forensics*, 11(3), 264-274.

- Kogevinas, M., Villanueva, C., Font Ribera, L., Liviác, D., Bustamante, M., Espinoza, F., Nieuwenhuijsen, M., Espinosa, A., Fernandez, P., DeMarini, D., Grimalt, J., Grummt, T., Marcos, R., 2010. Genotoxic effects in swimmers exposed to disinfection by-products in indoor swimming pools. *Environ. Health Perspect.* 118 (11), 1531–1537.
- Krasner S. W., Weinberg H. S., Richardson S. D., Pastor S. J., Chinn R., Scrimanti M. J., Onstad G. D., Thruston Jr A. D., 2006. The occurrence of a new generation of disinfection by-products, *Environ. Sci. Technol.* 40 7175–7185.
- Kristiana, I., McDonald, S., Tan, J., Joll, C., Heitz, A., 2015. Analysis of halogen-specific TOX revisited: method improvement and application. *Talanta* 139, 104–110.
- Lahl, U., Batjer, K., Duszeln, J.V., Gabel, B., Stachel, B., Thiemann, W., 1981. Distribution and balance of volatile halogenated hydrocarbons in the water and air of covered swimming pools using chlorine for water disinfection. *Water Res.* 15 (7), 803-814.
- LaKind, J.S., Richardson, S.D., Blount, B.C., 2010. The good, the bad, and the volatile: can we have both healthy pools and healthy people? *Environ. Sci. Technol.* 44, 3205-3210.
- Leavens, T.L., Blount, B.C., DeMarini, D.M., Madden, M.C., Valentine, J.L., Case, M.W., 2007. Disposition of bromodichloromethane in humans following oral and dermal exposure. *Toxicol. Sci.* 99, 432-445.
- Lee, J., Ha, K.T., Zoh, K.D. 2009. “Characteristics of trihalomethanes (THM) production and associated health risk assessment in swimming pool waters treated with different disinfection methods”, *Science of the Total Environment*, 407(6), 1990-1997.
- Li, J., Blatchley III, E. R., 2007. Volatile disinfection byproduct formation resulting from chlorination of organic-nitrogen precursors in swimming pools. *Environmental Science and Technology* 41 (19): 6732-6739.
- Lian, L., Li, J., Blatchley III, E.R., 2014. Volatile disinfection byproducts resulting from chlorination of uric acid: implications for swimming pools. *Environ. Sci. Technol.* 48 (6), 3210–3217.
- Liew D., Linge K. L., Joll C. A., 2016. Formation of nitrogenous disinfection byproducts in 10 chlorinated and chloraminated drinking water supply systems. *Environ Monit Assess* 188:518.
- Liviác, D., Wagner, E.D., Mitch, W.A., Altonji, M.J., Plewa, M.J., 2010. Genotoxicity of water concentrates from recreational pools after various disinfection methods. *Environ. Sci. Technol.* 44, 3527-3532.

- Lourencetti, C., Grimalt, J.O., Marco, E., Fernandez, P., Font-Ribera, L., Villanueva, C.M., Kogevinas, M. 2012. "Trihalomethanes in chlorine and bromine disinfected swimming pools: Air-water distributions and human exposure", *Environment International*, 45, 59- 67.
- Manasfi, T., De Meo, M., Coulomb, B., Di Giorgio, C., Boudenne, J. 2016. "Identification of disinfection by-products in freshwater and seawater swimming pools and evaluation of genotoxicity", *Environment International*, 88, 94-102.
- Matilainen, A., Sillanpää, M., 2010. Removal of natural organic matter from drinking water by advanced oxidation processes. *Chemosphere* 80 (4), 351–365.
- Pardo, A., Nevo, K., Vigiser, D., 2007. The effect of physical and chemical properties of swimming pool water and its close environment on the development of contact dermatitis in hydrotherapists. *Am. J. Ind. Med.* 50, 122-126.
- Parinet, J., Sophie Tabaries, S., Coulomb, B., Vassalo, L., Boudenne, J.-L., 2012. Exposure levels to brominated compounds in seawater swimming pools treated with chlorine. *water Res.* 46, 828-836.
- Plewa, M.J., Simmons, J.E., Richardson, D.S., Wagner, E.D. 2010. "Mammalian Cell Cytotoxicity and Genotoxicity of the Haloacetic Acids, A Major Class of Drinking Water Disinfection By-Products", *Environmental and Molecular Mutagenesis*, 51, 871-878.
- Plewa, M.J., Wagner, E.D., Mitch, W.A. 2011. "Comparative mammalian cell cytotoxicity of water concentrates from disinfected recreational pools", *Environmental Science Technology*, 45(9), 4159-4165.
- Reckhow, D.A., Singer, P.C., Malcolm, R.L. 1990. "Chlorination of Humic Materials: Byproduct Formation and Chemical Interpretations", *Environmental Science Technology*, 24 (11), 1655.
- Richardson, S. D.; Plewa, M. J.; Wagner E. D.; Schoeny R.; and DeMarini D. M. 2007. Occurrence, genotoxicity, and carcinogenicity of regulated and emerging disinfection by-products in drinking water: A review and roadmap for research. *Mutation Research*, 636: 178-242.
- Richardson, S.D., Fasano, F., Ellington, J.J., Crumley, F.G., Buettner, K.M., Evans, J.J., et al., 2008. Occurrences and mammalian cell toxicity of iodinated disinfection byproducts in drinking water. *Environ. Sci. Technol.* 42 (22), 8330-8338.

- Richardson, S.D., DeMarini, D.M., Kogevinas, M., Fernandez, P., Marco E., Lourencetti, C., Ballesté, C., Heederik, D., Meliefste, K., McKague, A.B. 2010. "What's in the pool? A comprehensive identification of disinfection by-products and assessment of mutagenicity of chlorinated and brominated swimming poolwater", *Environmental Health Perspectives*, 118(11), 1523–1530.
- Richardson, S.D., Plewa, M.J., Wagner, E.D., Schoeny, R., DeMarini, D.M. 2007. "Occurrence, genotoxicity, and carcinogenicity of regulated and emerging disinfection byproducts in drinking water: a review and roadmap for research", *Mutation Research*, 636, 178-242.
- Sa, C.S.A., Boaventura, R.A.R., Pereira, I.M.B., 2012. Analysis of haloacetic acids in water and air (aerosols) from indoor swimming pools using HS-SPME/GC/ECD. *Tox. Hazard. Subst. Environ. Eng.* 47 (2), 176–183 (Taylor & Francis Group).
- Schmalz, C., Frimmel, F.H., Zwiener, C. 2011. "Trichloramine in swimming pools formation and mass transfer", *Water Research*, 45, 2681-2690.
- Simard, S., Tardif, R., Rodriguez, M.J. 2013. "Variability of chlorination by-product occurrence in water of indoor and outdoor swimming pools", *Water Research*, 47(5), 1763–1772.
- USEPA (US Environmental Protection Agency), 2006. National primary drinking water regulations: stage 2 disinfectants and disinfection by products rule: final rule. *Fed. Regist.* 71 (2).
- Villanueva, C.M., Cantor, K.P., Grimalt, J.O., Malats, N., Silverman, D., Tardon, A., Garcia-Closas, R., Serra, C., Carrato, A., Castano-Vinyals, G., Marcos, R., Rothman, N., Real, F.X., Dosemeci, M., Kogevinas, M., 2007a. Bladder cancer and exposure to water disinfection by-products through ingestion, bathing, showering, and swimming in pools. *Am. J. Epidemiol.* 165 (2), 148-156.
- Villanueva, C.M., Gagniere, B., Monfort, C., Nieuwenhuijsen, M.J., Cordier, S., 2007b. Sources of variability in levels and exposure to trihalomethanes. *Environ. Res.* 103, 211-220.
- Weaver, W.A., Li, J., Wen, Y.L., Johnston, J., Blatchley, M.R., Blatchley, E.R., 2009. Volatile disinfection by-product analysis from chlorinated indoor swimming pools. *Water Res.* 43 (13), 3308-3318.
- Weisel, C.P., Richardson, S.D., Nemery, B., Aggazzotti, G., Baraldi, E., Blatchley, E.R., Blount, B.C., Carlsen, K.H., Eggleston, P.A., Frimmel, F.H., Goodman, M., Gordon, G., Grinshpun, S.A., Heederik, D., Kogevinas, M., LaKind, J.S., Nieuwenhuijsen, M.J., Piper, F.C., Sattar, S.A. 2009. "Childhood asthma and environmental exposures at swimming pools: state of the science and research recommendations", *Environmental Health Perspectives*, 117(4), 500-507.

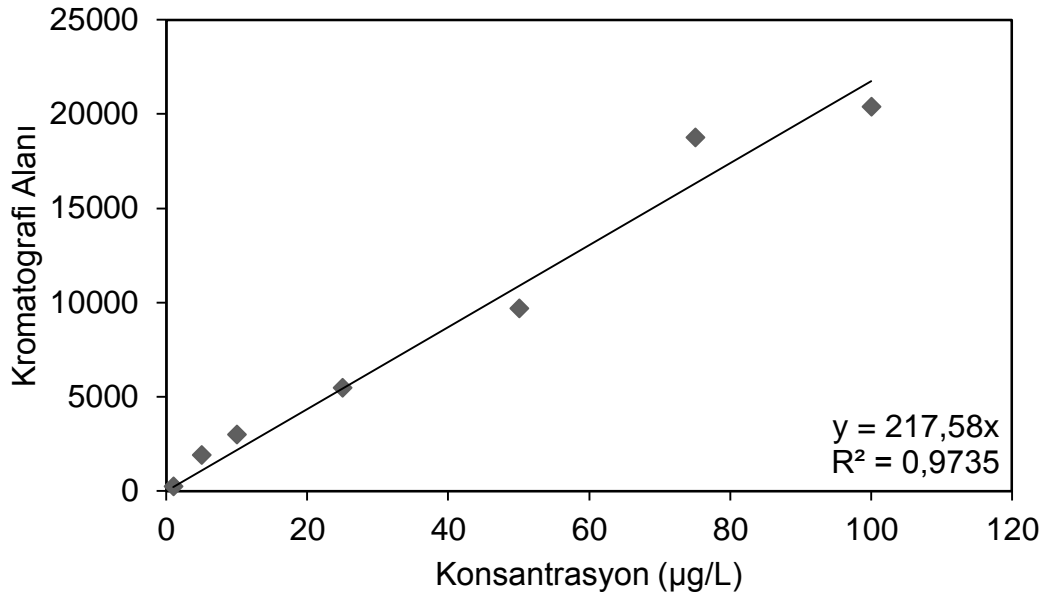
- Weng, S.C., Blatchley III, E.R., 2011. Disinfection by-product dynamics in a chlorinated, indoor swimming pool under conditions of heavy use: national swimming competition. *Water Res.* 45 (16), 5241-5248.
- Weng, S.C., Li, J., Wood, K.V., Kenttamaa, H.I., Williams, P.E., Amundson, L.M., Blatchley, E.R., 2013. UV-induced effects on chlorination of creatinine. *Water Res.* 47 (14), 4948–4956.
- White, G.C. 1992. *Handbook of Chlorination and Alternative Disinfectants*. Basim Yeri: Black & Veatch Corporation.
- WHO, 2006. *Guidelines for Safe Recreational Water Environments: Swimming Pools and Similar Environments*. vol. 2. World Health Organisation.
- Xu, X., Mariano, T.M., Laskin, J.D., Weisel, C.P., 2002. Percutaneous absorption of trihalomethanes, haloacetic acids, and haloketones. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 184 (1), 19–26.
- Yang, L., Schmalz, C., Zhou, J., Zwiener, C., Chang, V.W.C., Ge, L., Wan, M.P., 2016. An insight of disinfection by-product (DBP) formation by alternative disinfectants for swimming pool disinfection under tropical conditions. *Water Res.* 101, 535–546 (Elsevier Ltd.).
- Yeh, R.Y., Farré, M.J., Stalter, D., Tang, J.Y., Molendijk, J., Escher, B.I. 2014. “Bioanalytical and chemical evaluation of disinfection by-products in swimming pool water”, *Water Research*, 59, 172–184.
- Zwiener, C. 2007. Disinfection by-products- precursors, Reaction processes, products, and prevention. *Proceedings of World Aquatic Health Conference, National Swimming Pool Foundation, October 2-4, 2007, Cincinnati, OH.*
- Zwiener, C., Richardson, S.D., DeMarini, D.M., Grummt, T., Glauner, T., Frimmel, F.H. 2007. “Drowning in disinfection byproducts? Assessing swimming pool water”, *Environmental Science Technology*, 41(2), 363–372.

Ekler

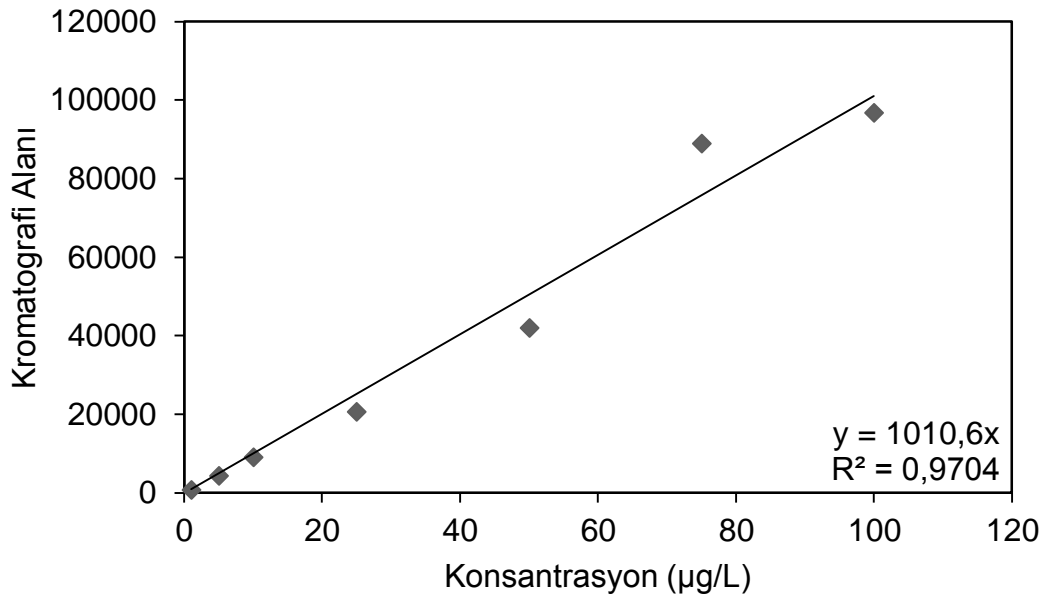
Ek A. DYÜ ara türler kalibrasyon eğrileri



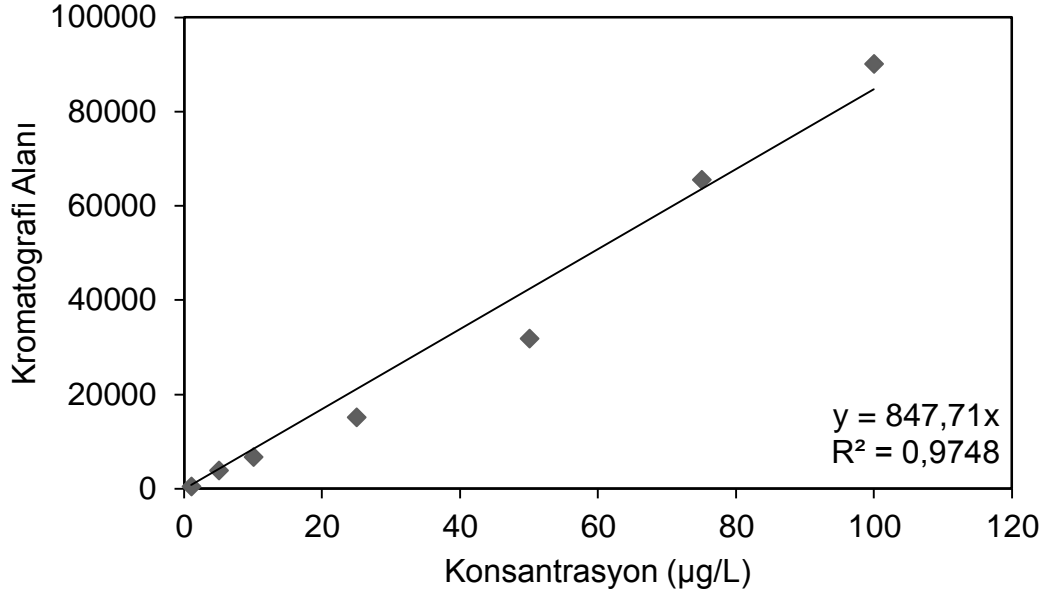
Ek A. DYÜ ara türler kalibrasyon eğrileri



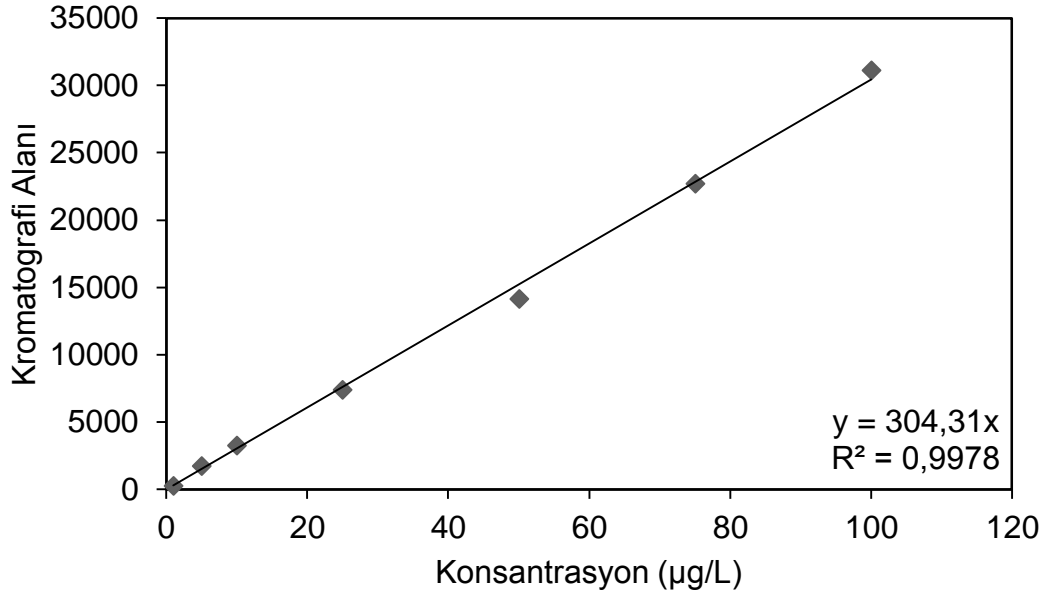
Şekil A. 1. Kloroform kalibrasyon eğrisi



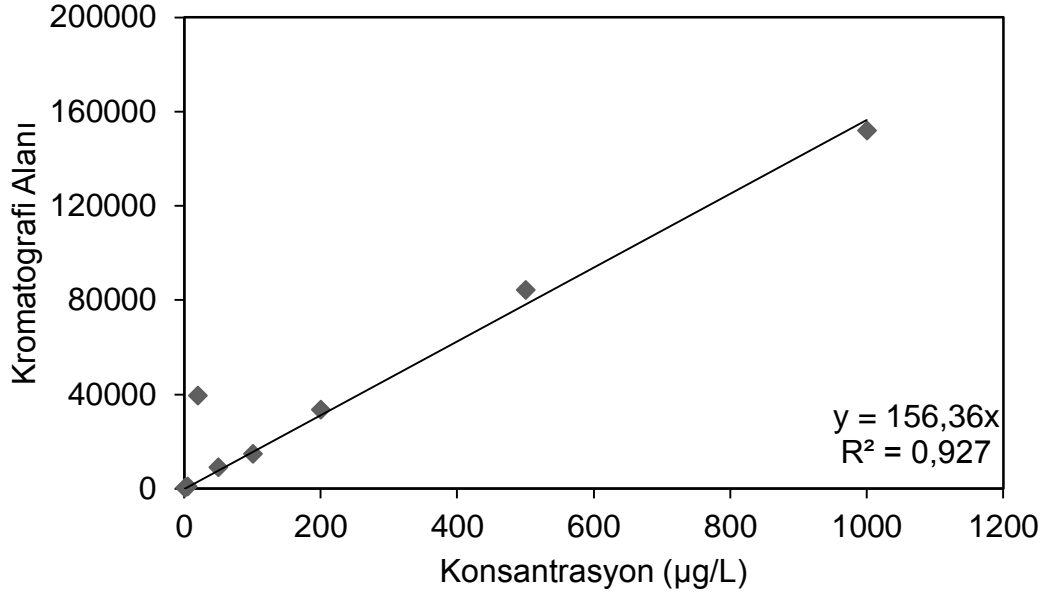
Şekil A. 2. Diklorobromometan kalibrasyon eğrisi



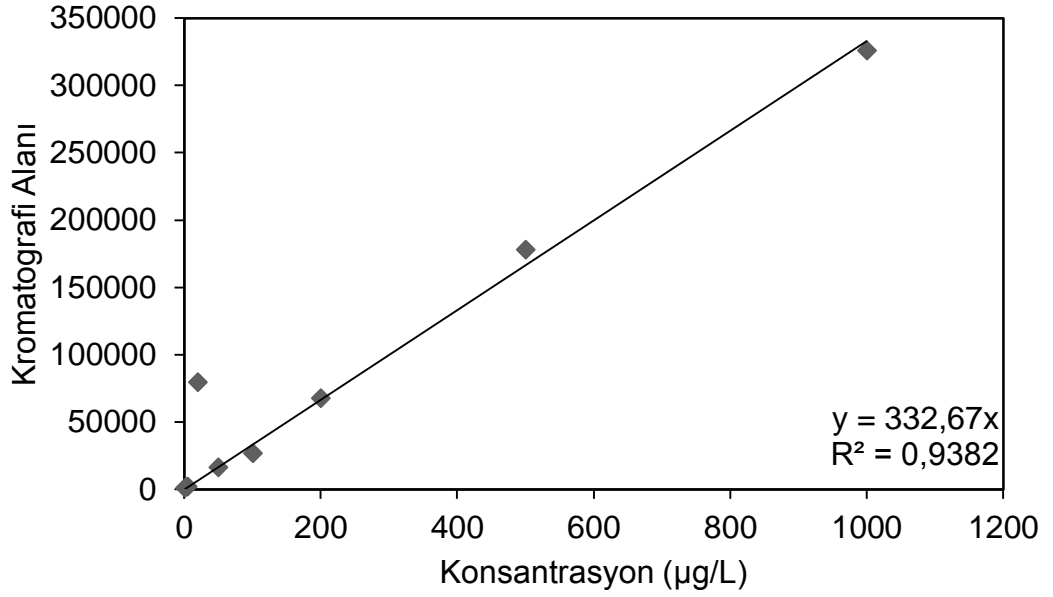
Şekil A. 3. Dibromoklorometan kalibrasyon eğrisi



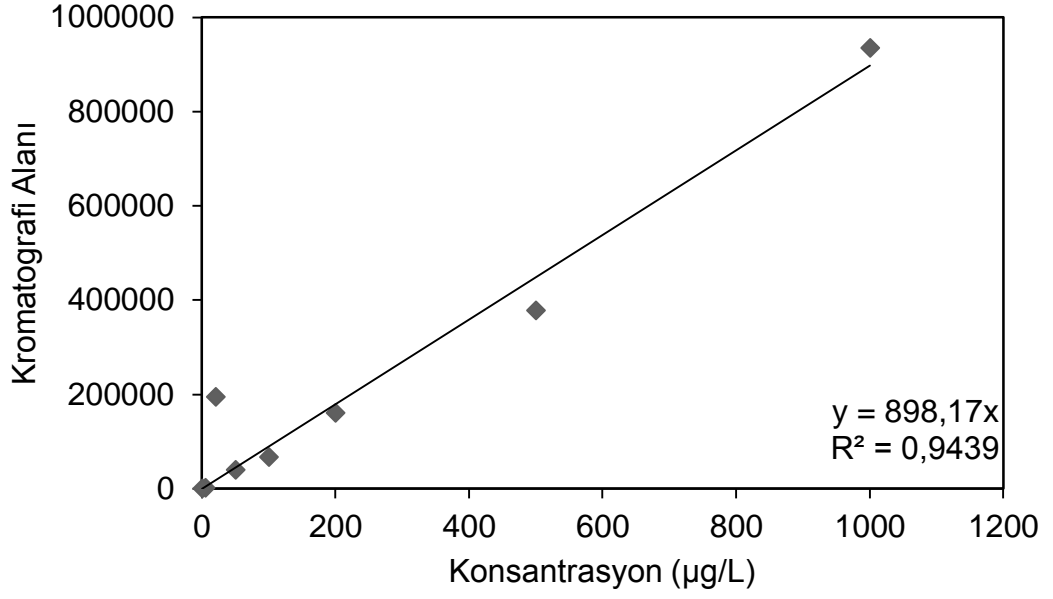
Şekil A. 4. Bromoform kalibrasyon eğrisi



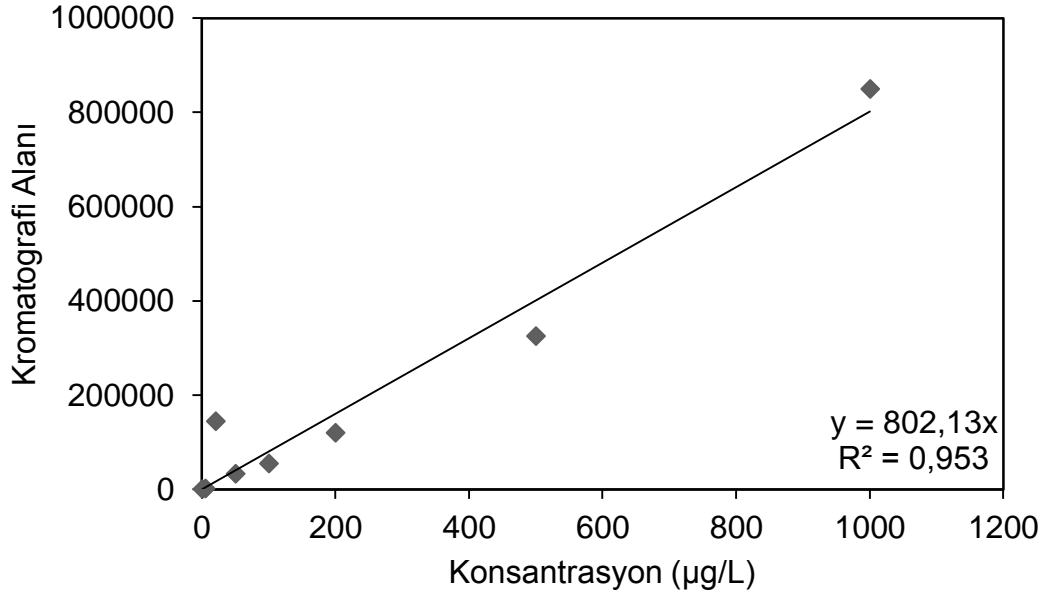
Şekil A. 5. Kloroasetik asit kalibrasyon eğrisi



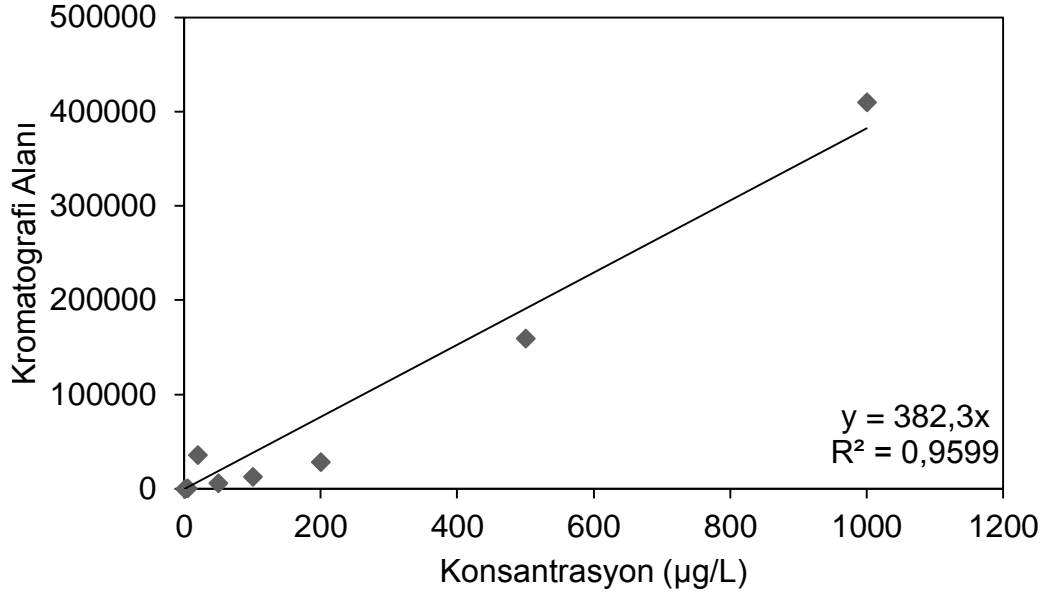
Şekil A. 6. Bromoasetik asit kalibrasyon eğrisi



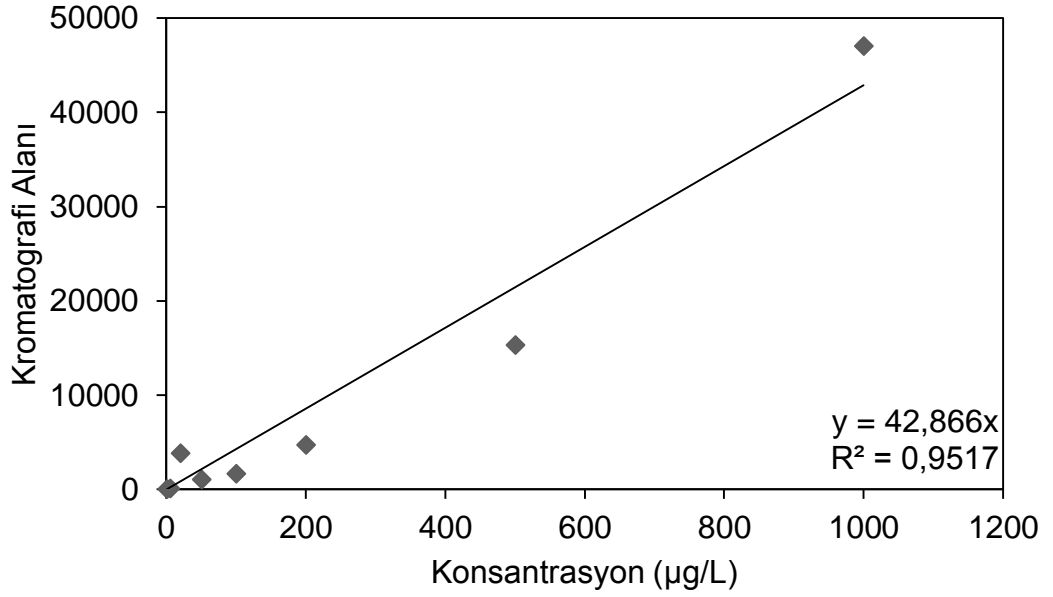
Şekil A. 7. Dikloroasetik asit kalibrasyon eğrisi



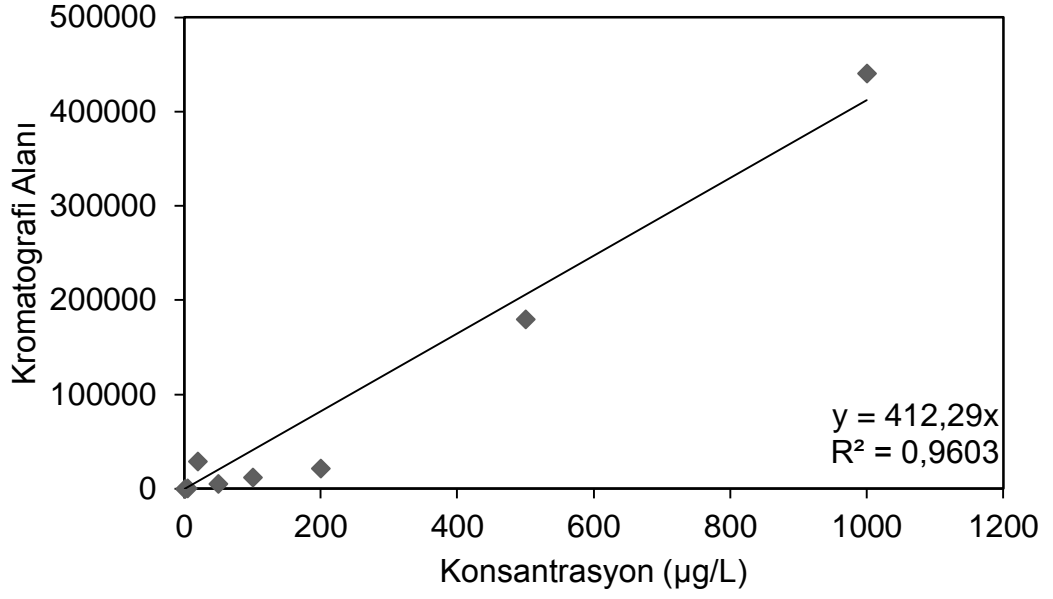
Şekil A. 8. Bromokloroasetik asit kalibrasyon eğrisi



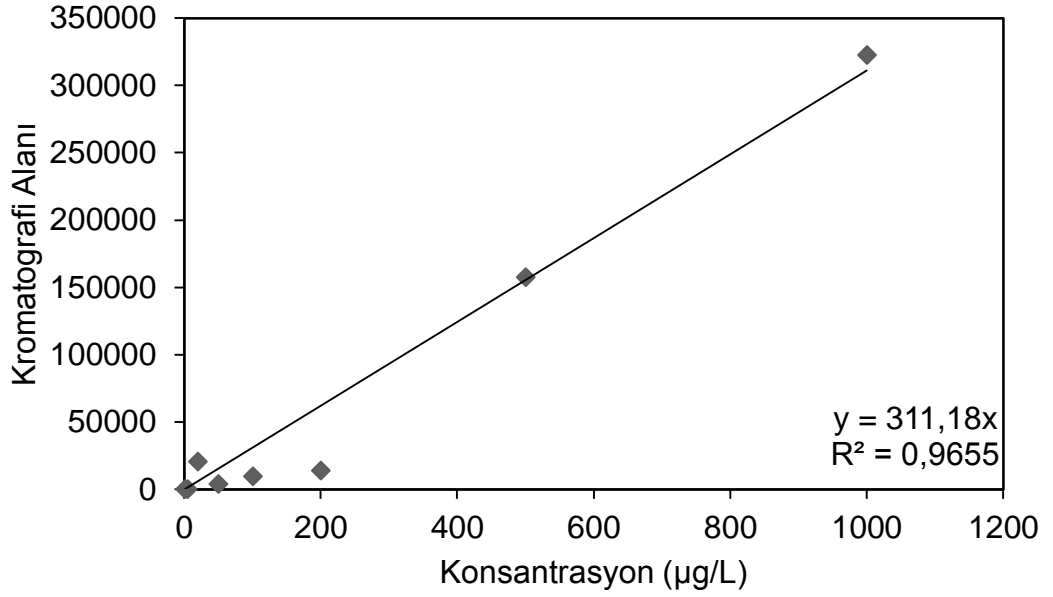
Şekil A. 9. Trikloroasetik asit kalibrasyon eğrisi



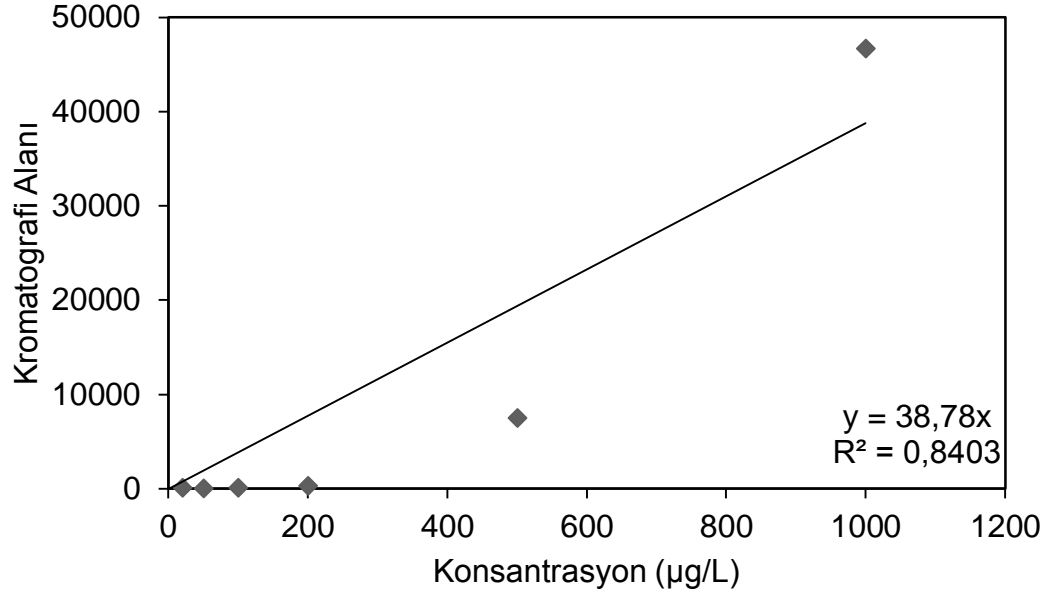
Şekil A. 10. Dibromoasetik asit kalibrasyon eğrisi



Şekil A. 11. Bromodikloroasetik asit kalibrasyon eğrisi



Şekil A. 12. Dibromokloroasetik asit kalibrasyon eğrisi



Şekil A. 13. Tribromoasetik asit kalibrasyon eğrisi

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler :

Adı Soyadı : Qahtan Adnan Ali ALI

Doğum Yeri ve Yılı : Irak, 1976

Medeni Hali : Evli

Yabancı Dili : İngilizce, Türkçe

E-posta : qahtanadnan764@yahoo.com

Eğitim Durumu :

Lise : Weleed Lisesi, 1994

Lisans : Musul Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, 1998

Yüksek Lisans : Musul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği, 2001

Yayınları

B. İlker Harman, Qahtan Adnan Ali, S. Sule Kaplan Bekaroğlu, Amer A.S.Kanan (2017). Adsorbable organic halides (AOX) formation potential in swimming pools. Swimming Pool & SPA 7th International Conference, 2-5 May, Kos Island, Greece.

ALI, Qahtan., "Using Aerated Lagoons for wastewater treatment', Proceeding, Wastewater treatment, Libya, 60-69,2005.

ALI, Qahtan., and Salem, M., "The possibility to developing of the single media filtration into dual media ", Proceeding, Appropriate Technologies for municipal wastewater treatment and reuse, Syria, 71-84,2003.

ALI, Qahtan., and Al-Rawi, S., "Assessment of water treatment rapid sand filtration under variable operation conditions", journal of environmental researches,4th :29-41,2001.

Yüksek Lisans Tezi

ALI, Qahtan., 2001. An Investigation of Using Locally Ninivite Rocks in water treatment. Musul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.