

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

**ISPARTA İÇME SUYU KAYNAĞINDA VE ŞEBEKESİNDE  
HALONİTROMETAN OLUŞUMU**

**Şebnem GENİŞOĞLU**

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

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI  
ISPARTA - 2018**



© 2018 [Şebnem GENİŞOĞLU]

## TEZ ONAYI

**Şebnem GENİŞOĞLU** tarafından hazırlanan " **Isparta İçme Suyu Kaynağında ve Şebekesinde Halonitrometan Oluşumu**" adlı tez çalışması aşağıdaki jüri üyeleri önünde Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı**'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak başarı ile savunulmuştur.

**Danışman**

**Doç. Dr. Şehnaz Şule  
KAPLAN BEKAROĞLU**  
Süleyman Demirel Üniversitesi

**Jüri Üyesi**

**Doç. Dr. M. Yunus PAMUKOĞLU**  
Süleyman Demirel Üniversitesi

**Jüri Üyesi**

**Dr. Öğr. Üyesi Hale  
SEÇİLMİŞ CANBAY**  
Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi

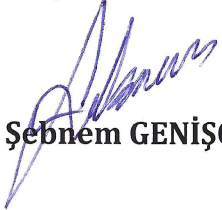
**Enstitü Müdürü**

**Prof. Dr. Yasin TUNCER**

TEZ ONAYI (1/1/2017)

## TAAHHÜTNAME

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

  
Şebnem GENİŞOĞLU

## İÇİNDEKİLER

	Sayfa
İÇİNDEKİLER.....	i
ÖZET .....	ii
ABSTRACT .....	iii
TEŞEKKÜR.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	v
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ .....	vii
1. GİRİŞ.....	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ .....	5
2.1. İçme Suyunda Dezenfeksiyon .....	5
2.1.1. Klor .....	5
2.2. Alternatif Dezenfektanlar .....	7
2.2.1. Kloramin.....	7
2.2.2. Ozon .....	10
2.3. Dezenfeksiyon Yan Ürünleri.....	10
2.3.1. HNM .....	16
2.4. HNM Oluşumunu Etkileyen Faktörler .....	18
2.4.1. pH etkisi.....	18
2.4.2. Bromür ve iyodür etkisi .....	18
2.4.3. Arıtmannın etkisi.....	19
2.4.4. Ön-oksidasyonun etkisi .....	20
2.4.5. Klorlama ve kloraminlemenin etkisi .....	20
3. MATERYAL VE METOT .....	21
3.1. Numune Alımı .....	21
3.1.1. Şebeke suyu numuneleri (Isparta).....	21
3.1.2. Kaynak suyu numuneleri .....	22
3.2. Dezenfeksiyon Yan Ürünleri Oluşum Potansiyeli Testleri .....	23
3.2.1. Klorlama .....	23
3.2.2. Ozonlama .....	24
3.2.3. Kloraminleme.....	24
3.2.4. Ozon+Klor .....	25
3.2.5. Ozon+Kloramin.....	26
3.3. Analitik Ölçümler.....	27
3.3.1. HNM .....	27
3.3.2. Diğer analitik metotlar.....	28
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	31
4.1. Şebeke Numunelerinin Fiziko-Kimyasal Özellikleri .....	31
4.2. Şebekedeki HNM Miktarları ve Oluşum Potansiyeli Testleri .....	55
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....	58
KAYNAKLAR .....	61
ÖZGEÇMİŞ.....	68

## ÖZET

### Yüksek Lisans Tezi

## ISPARTA İÇME SUYU KAYNAĞINDA VE ŞEBEKESİNDE HALONİTROMETAN OLUŞUMU

Şebnem GENİŞOĞLU

Süleyman Demirel Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Şehnaz Şule KAPLAN BEKAROĞLU

Son yıllarda içme suyu arıtma tesislerinin karşı karşıya kaldığı en önemli problemlerden biri mutajenik ve karsinojenik olan dezenfeksiyon yan ürünlerinin (DYÜ) oluşumu ve kontrolüdür. Dezenfeksiyon sürecinde suda bulunan doğal organik maddeler (DOM) ve inorganik maddeler (Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup> gibi) ile klor gibi dezenfektanlar reaksiyona girerek DYÜ'leri oluşturmaktadır. Karakteristik fonksiyonel grup olarak azot içeren DYÜ'ler, azot bazlı DYÜ (A-DYÜ) olarak tanımlanır. Bu tez çalışmasının amacı; yüksek derecede sitotoksik ve genotoksik olduğu bilinen A-DYÜ grubunda bulunan halonitrometanlar (HNM)'ın, Isparta içme suyu kaynakları ve şebekelerde oluşumu ile oluşumundaki etki parametrelerinin belirlenmesidir. Çalışma kapsamında içme suyu kaynağı ve şebekesindeki HNM ve HNM öncüllerinin mevcut durumunu etkileyen faktörler incelenmiştir. Isparta içme suyu şebekesindeki aynı hat üzerinde bulunan beş farklı noktadan numuneler alınarak fizikokimyasal parametreleri ile birlikte HNM analizleri yapılmıştır. Isparta içme suyu kaynağında, HNM oluşum potansiyelini belirlemek için klor, kloramin, ozon, ozon-müteakip klorlama ve ozon-müteakip klorlaminleme testleri yapılmıştır. İçme suyundan 2015 ve 2016 yıllarında alınan örneklerde HNM bileşikleri tespit edilmemiştir. Ancak, oluşum potansiyel deneyleri, Isparta içme suyu kaynağında potansiyel trikloronitrometan oluşumunun gerçekleşebileceğini göstermektedir.

**Anahtar Kelimeler:** Dezenfeksiyon, dezenfeksiyon yan ürünleri, halonitrometanlar, içme suyu, toksik bileşikler.

**2018, 68 sayfa**

## **ABSTRACT**

**M.Sc. Thesis**

### **HALONITROMETHANE FORMATION IN THE DRINKING WATER DISRIBUTION SYSTEM AND WATER SOURCE OF ISPARTA**

**Şebnem GENİŞOĞLU**

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

**Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Şehnaz Şule KAPLAN BEKAROĞLU**

One of the major challenges for drinking water treatment is to control carcinogenic and mutagenic disinfection by-products (DBPs) formation. DBPs form from reactions between natural organic matter (NOM) and inorganic (e.g., Br-, I-, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>) precursors in natural waters and oxidants/disinfectants. Characteristic functional group is nitrogen for nitrogenous DBPs (N-DBPs). The purpose of this thesis is determining the occurrence and the factors of the formation of halonitromethanes, in the nitrogenous disinfection by-products and known to be highly cytotoxic and genotoxic, in drinking water sources and distribution networks in Isparta. The factors that affected the current state of HNM and HNM precursors in drinking water source and its distribution network were investigated in this study. HNM analyzes were carried out together with the general quality parameters of the water by taking samples from five different sampling points on the drinking water distribution line. Chlorination, chloramination, ozonation, ozonation-chlorination, and ozonation-chloramination disinfection tests have been carried out in the Isparta drinking water source to determine the formation potential of HNM. HNM compounds were not detected in drinking water samples taken in 2015 and 2016. However, formation potential experimentes reveals that the potential the formation of trichloronitromethane in the drinking water source of Isparta.

**Keywords:** Disinfection, disinfection by-products, drinking water, halonitromethanes, toxic compounds.

**2018, 68 pages**

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezimde çalışmam süresince bana her türlü imkanı sağlayan, teknik bilgi ve tecrübeleri ile çalışmama yol gösteren değerli hocam Doç. Dr. Şehnaz Şule Kaplan Bekaroğlu'na,

4226-YL1-14 numaralı proje ile tezimi maddi olarak destekleyen Süleyman Demirel Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne,

İçme Suyu Kaynaklarında ve Şebekelerinde Azot Bazlı Dezenfeksiyon Yan Ürünlerinin ve Öncüllerinin Mevsimsel Değişiminin İncelenmesi '(Proje No: 113Y416) başlıklı proje kapsamında maddi imkan sağlayan Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'na,

Tezimi hazırlamada emeği geçen ve benden her türlü desteğini esirgemeyen eşim Mesut Genişoğlu'na ve biricik kızım Elif Su Genişoğlu'na teşekkür ederim.

Şebnem GENİŞOĞLU  
ISPARTA, 2018



## ŞEKİLLER DİZİNİ

	<b>Sayfa</b>
Şekil 2.1. Kırılma noktası klorlaması.....	9
Şekil 2.2. Bazı DYÜ türdeşlerinin yapıları.....	12
Şekil 2.3. HNM bileşiklerinin yapıları.....	17
Şekil 3.1. Isparta içme suyu dağıtım hattı numune alma noktaları .....	22
Şekil 4.1. Isparta içme suyu ve kaynak numunelerinin iletkenlik değerleri .....	32
Şekil 4.2. pH'ya bağlı klor türleşme grafiği (molar % vs. pH) .....	33
Şekil 4.3. Isparta içme suyu ve kaynak numunelerinin pH değerleri.....	35
Şekil 4.4. Isparta içme suyu ve kaynak numunelerinin bulanıklık değerleri.....	38
Şekil 4.5. Isparta içme suyu ve kaynak numunelerinin sertlik değerleri .....	40
Şekil 4.6. Isparta içme suyu numunelerinin serbest ve bağlı klor konsantrasyonları.....	42
Şekil 4.7. Isparta içme suyu numunelerinin serbest klor konsantrasyonları: (a) 2015, (b) 2016 .....	44
Şekil 4.8. Isparta içme suyu numunelerinin çözünmüş organik karbon konsantrasyonları: (a) 2015, (b) 2016 .....	46
Şekil 4.9. Isparta içme suyu numunelerinin SUVA254 konsantrasyonları: (a) 2015, (b) 2016 .....	48
Şekil 4.10. Isparta içme suyu kaynağı numunelerinin toplam azot (TA), nitrat azotu (NO <sub>3</sub> -N) ve organik azot (OA) konsantrasyonları.....	50
Şekil 4.11. Isparta içme suyu numunelerinin toplam azot konsantrasyonları: (a) 2015, (b) 2016.....	51
Şekil 4.12. Isparta içme suyu numunelerinin nitrat azotu (NO <sub>3</sub> -N) konsantrasyonları: (a) 2015, (b) 2016. ....	53
Şekil 4.13. Isparta içme suyu numunelerinin organik azot konsantrasyonları: (a) 2015, (b) 2016.....	54

## ÇİZELGELER DİZİNİ

	<b>Sayfa</b>
Çizelge 4.1. Karbonat ve Karbonat olmayan sertliğe sebep olan bileşikler .....	38
Çizelge 4.2. Kasım 2014- Ekim 2015 döneminde farklı dezenfeksiyon senaryoları için Eğirdir (E) HNMOP değerleri.....	57



## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

ABD	Amerika Birleşik Devletleri
A-DYÜ	Azot Bazlı Dezenfeksiyon Yan Ürünleri
AOM	Alg Kaynaklı Organik Madde
BCNM	Bromokloronitrometan
BDCNM	Bromodikloronitrometan
BNM	Monobromonitrometan
CNM	Monokloronitrometan
ÇOA	Çözünmüş Organik Azot
ÇOK	Çözünmüş Organik Karbon
D/DYÜ	Dezenfektan/ Dezenfeksiyon Yan Ürünü
DBCNM	Dibromocloronitrometan
DBNM	Dibromonitrometan
DCAcAm	Dikloroasetamid
DCAN	Dikloroasetonitril
DCAN	Dikloroasetonitril
DCNM	Dikloronitrometan
DOM	Doğal Organik Madde
DYÜ	Dezenfeksiyon Yan Ürünleri
EDTA	Etilendiamin Tetraasetik Asit
EFOM	Aritılmış Atıksu Kaynaklı Organik Madde
HAA	Haloasitikasitler
HAcAm	Haloasetamidler
HAN	Haloasetonitriller
HK	Halojenli Ketonlar
HNM-OP	Halonitrometan Oluşum Potansiyeli
İAT	İçmesuyu Arıtma Tesisi
K-DYÜ	Karbon Bazlı Dezenfeksiyon Yan Ürünleri
LSI	Langlier Doygunluk İndeksi
MDL	Metot Deteksiyon Limiti
MKM	Maksimum Kirletici Miktarı
MTBE	Metil Tersiyer Bütil Eter
NDMA	Nitrodosimetilamin
NTU	Nephelometrik Bulanıklık Birimi
OA	Organik Azot
OP	Oluşum Potansiyeli
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
SUVA	Spesifik UV absorbanı
TA	Toplam Azot
TBNM	Tribromonitrometan
TCNM	Trikloronitrometan
TDS	Toplam Çözünmüş Katı
THM	Trihalometanlar
TOA	Toplam Organik Azot
TOK	Toplam Organik Karbon
TOX	Toplam Organik Halojen
USEPA	ABD Çevre Koruma Ajansı

## 1. GİRİŞ

Bilim alanındaki ilerlemelere rağmen insan hayatını önemli ölçüde etkilemekte olan en büyük tabii etkenlerden birisi mikroorganizmalardır. Hastalık yapıcı mikroorganizmalar ham su ve şebeke sularında bulunabilir ve salgın hastalıklara sebep olabilirler. Büyük çaplı salgınların başlıcalarından birisi de su kaynaklı salgınlardır ve bu durum 1900 yılların başına kadar böyle devam etmiştir. Bu salgınların sebebi olan patojen mikroorganizmaların giderimi için içme sularında dezenfeksiyon kullanımına başlanmış ve su kaynaklı salgınların büyük oranda azaltılması sağlanmıştır. Dezenfeksiyona bağlı olarak su kaynaklı hastalıkların büyük ölçüde yok olmasıyla birlikte salgın ve ölümcül olarak görülen kolera ve tifo hastalıklarında da belirgin bir şekilde azalma görülmüştür. Bu nedenle, dezenfeksiyon prosesinin insan hayatındaki önemi büyüktür.

İçme sularında bireysel olarak kullanılacak birçok dezenfeksiyon yöntemi (kaynatma, iyot gibi) (Backer ve Hollowell, 2000) olmasına rağmen, kentsel içme sularında uygulanabilecek daha az teknik bulunmaktadır. Kentsel içme suyu dezenfeksiyonunda kullanılan başlıca kimyasal dezenfektanlar klor, kloraminler, klordioksit ve ozondur. Bu kullanılan tekniklerden klorlama, kısa sürede kalıcı etki sağlaması ve diğer tekniklere göre daha hesaplı olması nedeniyle içme suyu arıtımında en fazla kullanılan dezenfektandır. Dezenfeksiyon içme sularındaki zararlı mikroorganizmaları öldürmekte etkilidir, ancak bu kimyasallar su kaynaklarındaki doğal organik maddeleri (DOM), inorganik maddeleri (Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup> gibi) ve insan kaynaklı kirleticileri okside ederken dezenfeksiyon yan ürünlerinin (DYÜ) oluşmasına sebep olarak suyun kimyasal kalite özelliklerini olumsuz yönde etkilemektedir. Dezenfeksiyon yan ürünleri son yıllarda içme suyunda karşılaşılan en önemli problemlerden biridir. Bunun sebebi DYÜ'nin canlılar üzerinde kanserojen ve mutajenik etkilere sahip olmasıdır. DYÜ'nin etkilerini en aza indirebilmek için birçok ülke, içme suyu kaliteleriyle ilgili mevzuat düzenlemeleri yoluna gitmiştir. Ayrıca son zamanlardaki su kaynaklarında ve içme suyu dağıtım şebekelerinde DYÜ ve DYÜ oluşumuna katkı sağlayan maddelerin miktarındaki

zamansal değişkenlik sürekli değişmekte olan iklim koşulları nedeniyle olmaktadır. Mevsimsel değişimler, don, yoğun yağış ve aşırı sıcaklık gibi hava olayları olduğu zaman içme suyu arıtma tesislerindeki DYÜ kontrolünü sağlamak için DYÜ oluşum miktarı ve oluşuma katkı sağlayan maddelerin zamansal değişimi konusunda bilgilenilmeli ve bunun gereği olarak önlemler alınmalıdır.

En önemli DYÜ türleri trihalometanlar (THM), haloasetik asitler (HAA), haloasetonitriller (HAN), halonitrometanlar (HNM) ve halojenli ketonlar (HK)'dır. DYÜ'ne maruz kalma sonucunda ciddi sağlık sorunları meydana gelebileceğinden toplumsal endişe oluşmuştur ve bu sebeple, ABD Çevre Koruma Ajansı (USEPA) belirli DYÜ türlerini mevzuatlarına almıştır. 1979 yılında USEPA tarafından THM (kloroform, bromodiklorometan, dibromometan ve bromoform'un toplamı) içme suyundaki toplam konsantrasyonu 100 µg/L olarak düzenlenerek, sınırlama getirilen ilk DYÜ türü olmuştur. Daha sonra 1998 yılında ise Dezenfektan /Dezenfeksiyon Yan Ürünleri (D/DYÜ) mevzuatıyla; THM için maksimum kirletici miktarı (MKM) 80 µg/L'ye düşürülmüştür. Diğer DYÜ türlerinden beş HAA (mono-di ve trikloroasetik ve mono-di bromoasetikleri içerir), bromat ve klorit'in limiti sırasıyla 60 µg/L, 10 µg/L ve 1,0 mg/L olarak mevzuatta yer almıştır. Ülkemizde ise 17 Şubat 2005 tarihli 25730 sayılı Resmi Gazete'de Sağlık Bakanlığı'nın yayınlamış olduğu "İnsani tüketim amaçlı sular hakkında yönetmelik'te içme ve kullanma sularında bulunması gereken maksimum toplam THM konsantrasyonu 31 Aralık 2012 tarihine kadar 150 µg/L olarak belirlenmiştir. 31 Aralık 2012'den sonra ise bu değer 100 µg/L'ye düşürülmüştür.

Karakteristik oluşumlarında azot içeren DYÜ'ler, azot bazlı DYÜ (A-DYÜ) olarak tanımlanır. Karbon bazlı DYÜ'ler (K-DYÜ) ile A-DYÜ'ler birbirlerinden farklı öncüller ve oluşumlar sergilemektedirler. A-DYÜ organik azot bakımında zengin sulara gözlenmektedir. A-DYÜ'nden olan nitrosaminler, siyanojen halojenürler, haloasetonitriller, haloasetamidler ve halonitrometanları varlığı mevzuatta bulunan DYÜ ile karşılaştırıldığında daha yüksek genotoksisite ve sitotoksisite sahip olmasından dolayı içme suları için tehlikeli olabilir. Ülkemizde DYÜ ile

ilgili yapılan çalışmalar çok sınırlıdır. Yapılan birçok çalışma genellikle K-DYÜ ile ilgili olup A-DYÜ ile ilgili çalışmalar yok denilecek kadar az sayıdadır.

Halonitrometanlar (HNM) mevzuatta bulunmayan A-DYÜ türüdür, ancak mevzuatta bulunan DYÜ'nden çok daha toksik ve kanserojen olduğu için insan sağlığı için önemlidir. Monokloro- (CNM), monobromo- (BNM), dikloro- (DCNM), bromokloro- (BCNM), dibromo- (DBNM), trikloro- (TCNM), bromodikloro- (BDCNM), dibromokloro- (DBCNM), ve tribromonitrometan (TBNM) olmak üzere dokuz HNM türü dezenfeksiyon sırasında oluşabilir. TCNM ise bilinen en yaygın HNM türüdür. 2000-2002 USEPA tarafından yapılan çalışmada klorlu ve bromlu HNM türlerinin içme suyu dağıtım sisteminde bulunduğu görülmüştür. Bununla birlikte CNM, DCNM, BCNM, TCNM, BDCNM ve DBCNM oluşan en yaygın türlerdir. İçme sularında genellikle düşük konsantrasyonda bulunmasına rağmen HNM'nin toksikolojik potansiyeli yüksektir. İçme sularında bulunan. HNM son derece sitotoksik ve genotoksik olması ve bromlu-HNM türlerinin, DYÜ arasında yüksek potansiyel toksisiteye sahip olması nedeniyle USEPA tarafından ilerleyen senelerde DYÜ mevzuatlarında yer alması düşünülmektedir. Dokuz bromlu-ve klorlu- HNM içme sularında tespit edilmelerine rağmen bugüne kadar ayrıntılı olarak araştırılmamıştır.

Tez çalışmasının amacı yüksek derecede sitotoksik ve genotoksik olduğu bilinen A-DYÜ grubunda bulunan HNM'in Isparta içme suyu kaynakları ve şebekelerde miktarlarının belirlenmesidir. İçme suyu şebekesindeki HNM ve HNM öncüllerinin mevcut durumunu etkileyen faktörler incelenmiştir. Isparta doğal kaynak suyu olan Eğirdir Gölü'nde ise HNM oluşum potansiyelini belirlemek için farklı dezenfektanların kullanımı ile klor, kloramin, ozon, ozon-müteakip klorlama ve ozon-müteakip klorlaminleme olmak üzere beş farklı metod test edilmiştir. Bu çalışma ile sadece ülkemizde değil uluslararası literatürde bulunan HNM'nin oluşumları, oluşma koşulları, HNM'yi etkileyen faktörler hakkında gerekli bilgilerin sağlanması amaçlanmaktadır. HNM ile ilgili ülkemizde yapılan çalışmalar yok denilecek kadar azdır. Bununla birlikte hem

Ülkemiz sularında yapılacak HNM çalışmalarına öncülük etmek hem de HNM ilgili bilgiler elde etmek için bu tez önem arz etmektedir.



## 2. KAYNAK ÖZETLERİ

### 2.1. İçme Suyunda Dezenfeksiyon

İçme ve kullanma suyundaki dezenfeksiyon; sağlık açısından zararlı olan bakteri, virüs ve alg gibi patojen mikroorganizmaların sayısını minimuma indirmek veya tamamen yok etmek için uygulanan işlemdir. 1900 yılların başlarına kadar su kaynaklı salgın hastalıklar görülmekteydi ve içme sularının klorlanmasıyla birlikte su kaynaklı salgın hastalıklarda önemli derecede azalma meydana gelmiştir. İçme sularında klor kullanarak dezenfeksiyon yapılması su kaynaklı hastalıkların azaltılmasıyla birlikte insan sağlığı açısından dünya çapında gelişme göstermiştir (Bond vd., 2012). Örneğin Amerika Birleşik Devletleri'nde tifo vakası sayısı 1900 yılında yaklaşık 25 bin iken ülke genelinde klorlamanın başlamasıyla bu sayı hızla düşmüştür (Hasde vd. 2004).

İçme sularının etkin olarak klorlandığı ülkelerde yeni doğan ölüm hızı belirgin şekilde düşmekte ve su kaynaklı hastalıklar tamamen ortadan kalkmaktadır (Hasde vd. 2004). Bu nedenle, tarihte hiçbir kimyasal maddenin insan sağlığına bu kadar büyük katkı sağlamadığı söylenebilir. Günümüzde en sık kullanılan dezenfektanlar klor, klor dioksit, kloramin ve ozondur. Bu kimyasalların kullanımı ile kolera hastalığının görülme sıklığı %90, tifo %80 ve amip dizanterileri %50 oranında azalmıştır (Richardson vd., 2007).

#### 2.1.1. Klor

Klor, günümüzde hala kullanılmakta olan en önemli dezenfektanlardan birisidir. Bunun sebebi: (1) klorlama işleminin geniş bir mikroorganizma çeşidi üzerinde etkili olması, (2) kalıntının klor sağladığı için dezenfeksiyon (ikincil dezenfeksiyon) yaparak süreklilik arzemesi, (3) tat, koku ve kimyasal anlamda kontrol sağlaması, (4) sudan kaynaklanan hastalıklar ile suyun klorlanması işlemi ve diğer dezenfektan maliyetleri kıyaslandığında klorlamanın ekonomik katkısının daha fazla olması ve (5) depolarda da kullanılarak çok yönlü kullanım alanının olması klorlamayı diğer yöntemlere göre avantajlı kılmaktadır.



Klor suya gaz halinde ( $\text{Cl}_2$ ), sıvı sodyum hipoklorit ( $\text{NaOCl}$ ) şeklinde,  $\text{Ca}(\text{OCl})_2$  gibi katı formunda da uygulanabilir. Klor gazı; klor ile yapılan dezenfeksiyon içinde en saf olanıdır. Ülkemizde piyasada bulunan  $\text{Cl}_2$ , fiyat olarak diğer klorlu dezenfektanlardan daha ucuzdur ve suyu çok daha iyi dezenfekte eder. Bu nedenle daha az miktarlarda kullanılarak suyu dezenfekte edebilir. Klorlu madde suya girdiğinde “Aktif Klor” olarak anılan kimyasal madde Hipokloröz Asit ( $\text{HOCl}$ )’dir.  $\text{Cl}_2$  suya uygulandığında aşağıdaki kimyasal reaksiyona göre çok hızlı bir şekilde hidrolize olur:

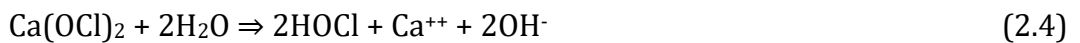


Hipokloröz asit ( $\text{HOCl}$ ) ise zayıf bir asittir ve kısmen hipoklorit ( $\text{OCl}^-$ ) iyonuna dönüşür:



$\text{HOCl}$  ve  $\text{OCl}^-$  konsantrasyonunine ‘serbest klor’ adı verilir ve miktarı esas olarak pH tarafından belirlenir. Yukarıdaki denkleme göre pH 3’ün üzerinde olması halinde klor moleküler halde ( $\text{Cl}_2$ ) bulunmaz.  $\text{HOCl}$ , 6-8.5 değerleri arasındaki pH’larda tamamen ayrışır. pH 9.5 değerinin üzerinde ise tamamen hipoklorit iyonları ( $\text{OCl}^-$ ) şeklindedir.

Ülkemizde çoğunlukla sıvı klor olarak bilinen sodyum hipoklorit ( $\text{NaOCl}$ ) kullanılmaktadır. Sodyum hipoklorit, %12-%15 arasında aktif klor içerir. Toz klor ise piyasada “Kalsiyum hipoklorit” formülünde bulunur “ $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ ”, bu toz klor genelde %65 aktif klor içerir. Hem sıvı hem de katı olarak kullanılan klor, hipoklorik asit oluşturmak için klor gazına benzer şekilde aşağıdaki gibi tepkimeye girer.



Klor içeren dezenfektanlar, bilinen patojen mikro organizmaların birçoğunda etkilidir ve bunları ya tamamen yok eder ya da üremelerini engeller. Klor içerikli dezenfektanlar, suyun işlendiği tesisten kullanıcıya ulaştığı noktaya kadar sürekli dezenfeksiyon sağlayan tek yöntemdir. Tüm kimyasal dezenfektanlar yan ürün oluşturur, klorun avantajlarından birisi de bu konuda en çok incelenen dezenfektan olmasıdır. Klor, tat ve koku kontrolünü sağlar. Klor, eklendiği noktadan tüketiciye ulaştığı noktaya kadar biyolojik büyümeyi kontrol altına alır ve gelişebilecek olan canlıların gelişimini de engeller.

## **2.2. Alternatif Dezenfektanlar**

İçme ve kullanma suyunda, kloru alternatif olarak kullanılan kimyasal dezenfektanların başında ozon ve kloramin gelmektedir. Kullanılan dezenfektanın türü önemlidir. Her dezenfektanın özellikleri farklıdır. Aşağıda, bu önemli iki dezenfektanın sudaki kimyasal etkileriyle birlikte avantaj ve dezavantajları sunulacaktır.

### **2.2.1. Kloramin**

Kloraminler, belirli miktarlardaki sulu klorun (örneğin HOCl) ve amonyağın reaksiyona girmesiyle oluşurlar. Kloru göre daha kararlı yapıda olduğu için uzun hidrolik bekleme sürelerinde dezenfeksiyon etkinliği çok iyidir ve dağıtım sistemlerindeki mikrobiyolojik birikimi engeller, bu nedenle de su dağıtım sistemleri için güvenli bir dezenfektandır. Tat ve koku kontrolü iyidir. THM ve HAA oluşumunu azaltır. Bromürü, bromine okside ederek bromatlı yan ürünleri oluşumuna izin vermez. Fakat okside etme yeteneği, serbest kloru göre çok daha düşüktür. Ayrıca insan sağlığına etkileri tam olarak bilinmeyen dezenfeksiyon yan ürünleri oluşumuna neden olmaktadır.

Birçok su arıtma sisteminde klor ile birlikte NH<sub>3</sub>'ün, dağıtım sisteminde kloraminler oluşturmak üzere suya ilave edilmesi de yaygın bir uygulamadır. Bu

uygulama işleminde, kloraminler serbest klordan daha az reaktiftirlerdir, fakat dağıtım sisteminde daha uzun süre kalıcı olurlar.

Klor, amonyak içeren suya eklendiğinde aşağıdaki reaksiyonlar gerçekleşir. Bunlar sırasıyla monokloramin ( $\text{NH}_2\text{Cl}$ ), dikloramin ( $\text{NHCl}_2$ ) ve trikloramin ( $\text{NCl}_3$ ) olarak adlandırılır.

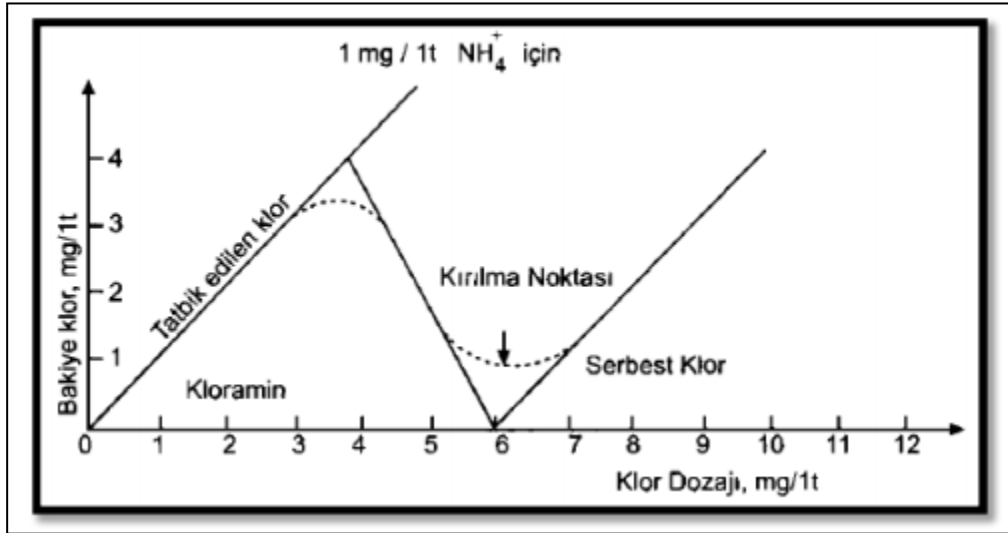


Bu reaksiyonlar sonucu oluşan ürünler; pH, sıcaklık, temas süresi ve başlangıç klor/amonyak oranına bağlıdır. Suyun pH değeri 8'den büyük ise monokloramin oluşur. pH 3'ten küçük ise trikloraminler oluşur.

Amonyak içeren suya klor uygulandığında, eklenen klora karşı bakiye klor tükenirse Şekil 2.1'de gösterilen eğri elde edilir. Bakiye klor, serbest klor ( $\text{OCl}$ ,  $\text{HOCl}$  ve  $\text{Cl}_2$ ) ile bağlı kloru ( $\text{NH}_2\text{Cl}$ ,  $\text{NHCl}_2$ ,  $\text{NCl}_3$ ) içerir. Şekil 2.1, 1 mg/L amonyum ( $\text{NH}_4^+$ ) içeren suların dezenfeksiyonu için gösterilmiştir. Kesik çizgiler uygulamada gerçekleşen durumu göstermektedir. Teorik olarak 3 molekül klor, iki molekül amonyum ile birleşir:



Buradan 1 mg/L  $\text{NH}_4^+$  için 6 mg/L klora ihtiyaç olduğu hesaplanabilir. Teorik olarak 6 mg/L klor ihtiyacı olmasına rağmen uygulamada bu değer arttırılarak 10 mg/L seviyesinde tutulur.



Şekil 2.1. Kırılma noktası klorlaması

Şekilde gösterilen kırılma noktasındaki kloramin, şeklindeki klor bakiyesi en düşük seviyededir. Bu noktadan daha yüksek klor dozlarında suda tamamen serbest klor oluşur. Şekilde gösterilen grafik bütün su numunelerine uygulanamaz çünkü her su numunesinin kendine has bakiye klor-klor dozaj eğrisi vardır. Suyun amonyum konsantrasyonu, temas süresi ve suda klorla reaksiyona giren farklı maddelerin varlığı klor ihtiyacını etkiler.

Bağlı klorlar, serbest klorlara göre daha zayıf dezenfektan olduklarından daha uzun temas süresi ve daha büyük dozlar gerekir. Buna karşılık bağlı klor kararlı olması bakımından avantajlıdır. Serbest klor, bağlı klor kadar kararlı değildir, zamanla dezenfektan etkisi kaybolur. Bu durum içme suyu şebekeleri için önemlidir. İçme suyu şebekesinde kirlenme ihtimali varsa bu durumda şebekede kararlı dezenfektan olması istenir. Sık sık su kesintilerinin olduğu bölgelerde bu durum dikkate alınmalıdır. Su şebekesinde kirlenme ihtimali varsa ve suda amonyak bulunmuyorsa, şebekede kararlı bir dezenfektan olması için klorlamadan önce suya amonyak eklenerek bir miktar kloramin oluşması sağlanır.

### 2.2.2. Ozon

Ozon, en güçlü dezenfektan ve oksidanlardan biridir. Dezenfeksiyon ve oksidasyon için gerekli temas süresi kısadır. Uygun şartlar sağlandığında ise suyun bulanıklığını azaltır. Klorlamaya bağlı oluşan dezenfeksiyon yan ürünlerinin hiçbiri oluşmasa bile çeşitli diğer dezenfeksiyon yan ürünlerini oluşturabilir. Özellikle bromun varlığında bromlu dezenfeksiyon yan ürünlerini artırır. İkinci dezenfektan olarak kullanımında THM oluşumunun artışında etkindir. Kalıntı, klor sağlamaz bu nedenle su dağıtım sistemleri içerisinde güvenli bir dezenfeksiyon yöntemi olarak görülmemektedir.

### 2.3. Dezenfeksiyon Yan Ürünleri

Dezenfeksiyon yan ürünleri su arıtımı sırasındaki ham su içerisindeki öncüller ile dezenfektan (klor gibi) arasında meydana gelen kimyasal reaksiyon sonucunda oluşur. Bu öncül olarak nitelendirilen maddeler inorganik (Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup> gibi) ve doğal organik (alg gibi) maddelerdir. Su arıtımında istenmeyen bir şekilde oluşan DYÜ'ler üzerine yapılan çalışmalar 1970'lerin ortalarında Hollanda içme suyunda klor ile doğal organik maddenin (DOM) arasında gerçekleşen reaksiyon sonucu THM'in oluşumu ile başlamıştır (Rook, 1974; Bond vd., 2011). Rook, 1974 yılında, ilk olarak içme suyundaki organik madde ve klor arasındaki reaksiyonlar sonucu kloroform (triklorometan) oluşturduğunu bildirmiştir (Rook, 1974; Bond vd., 2011). Kısa bir süre sonra, kloroform ve diğer THM Amerika Birleşik Devletlerin (ABD)'de çeşitli belediye su kaynaklarında bulunmuştur (Bellar vd., 1974; Bond vd., 2011) ve ABD Ulusal Kanseri Enstitüsü hayvan çalışmalarının sonuçlarına göre, kloroform insanlar için kanserojen olarak sınıflandırılmıştır (Bond vd., 2011). ABD çevre koruma ajansı (USEPA) tarafından içme sularındaki THM seviyeleri 100 µg /L olarak yönetmeliğe alınmıştır, DYÜ diğer bir grubu haloasetik asitler (HAA) THM ile benzer konsantrasyonlarda oluştuğu bulunmuştur. 1988-1989 ABD'de 35 içme suyu tesisinden alınan numunelerde THM haloasetik asitler (HAA), haloetonlar, kloral hidrat ve iki Azotlu Dezenfeksiyon Yan Ürünleri (A-DYÜ): sıyanojen klorür ve kloropikrin (trikloronitroizetan) (Krasner vd., 1989; Bond vd.,2011).

2000-2002 yılları arasında ABD'de yapılan bir başka araştırmada, 12 İAT yüksek potansiyel toksisiteye sahip 50'nin üzerinde DYÜ, yanı sıra yönetmelikte bulunan THM ve HAA dahil, birkaç haloasetamidler (HAcAm) içme suyunda ilk kez ölçülmüştür (Krasner vd., 2006).

Bugüne kadar 600-700 DYÜ türünün klor, ozon, klor dioksit ve kloramin kullanımından kaynaklandığı tahmin edilmektedir (Bond vd., 2011), bunların çoğunluğu simüle laboratuvarlardaki dezenfeksiyon çalışmalarından tespit edilmiş olmakla birlikte, gerçek içme suyu numuneleriyle ölçülmüştür. Bulunan bulgulara rağmen, DYÜ yarattığı sağlık riskleri hakkındaki belirsizlikler devam etmektedir.

Azotlu dezenfeksiyon yan ürünü grubundan (A-DYÜ) biri olan dihaloasetonitriller ilk olarak 1980 yılında klorlanmış doğal sularda tespit edilmiştir (Bieber vd., 1983). Yaklaşık kırk yıldır araştırma konusu olan A-DYÜ'ler 2000'li yıllara kadar gereken ilgiyi görememiş, THM ve HAA gibi karbonlu DYÜ'lerin arkasında kalmıştır. Bu sebepten dolayı A-DYÜ için yayınlanmış veriler, özellikle toksikoloji alanında sınırlıdır. ABD'de seçilen içme suyu arıtma tesisinde 1988-1989 (Krasner vd., 1989), 1997-98 (McGuire vd., 2002), 2000-2002 (Weinberg vd, 2002) ve 2006-2007 (Krasner vd, 2007; Mitch vd, 2009) yapılan araştırmalarda A-DYÜ incelenmiştir. Kanada'da (Williams vd., 1995, 1997), Avustralya (Simpson ve Hayes, 1998) ve İngiltere'de (Goslan vd., 2009) A-DYÜ ile ilgili yapılmış araştırmalar mevcuttur.

A-DYÜ oluşumunu ve etkilerinin belirlenmesi son yıllarda dikkat çeken araştırma konusu olmuştur. A-DYÜ oluşumu etkileyen faktörlerden ilki, kısmen de olsa THM oluşumunu azaltmak amacıyla, klor yerine ya da yardımcı olarak ozon gibi alternatif dezenfektanların kullanımının artması olduğu belirlenmiştir. A-DYÜ oluşumu etkileyen diğer faktör, su hizmeti veren kuruluşların alg içeren su kaynaklarını veya atık su ile kirlenmiş olan su kaynaklarını arıtarak kullanması olduğu belirlenmiştir. Bu iki tip su kaynağının içerdiği yüksek çözünmüş organik azot (ÇOA) konsantrasyonları A-DYÜ öncülerinin esas kaynağıdır.

Grup ve formülü	Yapısı	Önemli bileşikleri	Yapısı
Trihalometanlar (THM) R <sub>3</sub> CH		Kloroform (sağda), bromoform, bromodiklorometan ve dibromoklorometan	
Haloasetonitriller (HAN) R <sub>3</sub> CCN		Dikloroasetonitril (sağda), bromokloroasetonitril, dibromoasetonitril ve trikloroasetonitril	
Haloasetamidler (HACAm) R <sub>3</sub> CCONH <sub>2</sub>		Dikloroasetamid (sağda), dibromoasetamid ve trikloroasetamid	
Siyanojen halidler (CNX) RCN		Siyanojen klorür (sağda) ve siyanojen bromür	
Halonitrometanlar (HNM) R <sub>3</sub> CNO <sub>2</sub>		Trikloronitrometan (sağda), tribromonitrometan, bromodikloronitrometan, dibromokloronitrometan	
Nitrozaminler R <sub>2</sub> NNO		N-nitrosodimetilamin (sağda), N-nitrosopyrrolidine, N-nitrosomorpoline ve N-nitrosodietilamin	

R: Cl, Br, I, H ya da alkil grubu

Şekil 2.2. Bazı DYÜ türdeşlerinin yapıları

A-DYÜ'nin yönetmelikte bulunan DYÜ türlerinden daha fazla sağlık riski vardır. Toksik etkilerinden dolayı son zamanlarda A-DYÜ konusuna odaklanılmıştır. Memeli hücreleri üzerinde yapılan çalışmalar haloasetonitriller (HAN), halonitrometanlar (HNM) ve haloasetamidlerin THM ve HAA'dan çok daha fazla sitotoksik ve genotoksik olduğunu göstermiştir (Plewa ve Wagner, 2009). Azotsuz DYÜ'lere göre nispeten yüksek toksisitesi bulunan A-DYÜ grupları dünyanın herhangi bir yerindeki devlet organları tarafından yönetmeliğe alınmamıştır.

Su hizmeti veren kurumlar yönetmelikte bulunan THM ve HAA oluşumunu sınırlamak amacıyla alternatif dezenfektanlar denemektedirler. Klor yerine kloramin kullanımı son yıllarda giderek popüler hale gelen bir dezenfeksiyon yöntemi olmuştur (Seidel vd., 2005). Dezenfektan türü ve kaynak suyu bileşimi, A-DYÜ oluşumunda önemli bir faktördür. Atıksu deşarjı ve zirai faaliyetlerden dolayı içme suyu kaynakları üzerinde artan insan faaliyetlerinin etkisiyle alg aktivitesi artmaktadır (Mitch vd., 2009; Bond vd., 2011). Bu etkilerin ÇOA açısından zengin olması nedeniyle dezenfeksiyon sonucu A-DYÜ oluşumuna yol

açmaktadır. Bu nedenle, A-DYÜ oluşumu içme suyu temininde güncel ve giderek artan bir sorundur. Sorunun tam anlamıyla anlaşılması ve etkilerinin azaltılması için A-DYÜ ve diğer DYÜ grupları arasındaki potansiyel ilişkiyi araştırmak ve kaynaklarını belirlemek önem arz etmektedir.

A-DYÜ mevcut verileri incelenerek ve karşılaştırıldıktan sonra ilgili merciler ve araştırmacılar tarafından yapılan uyarılar dikkate alınmalıdır. İlk olarak ülkeler arasında kullanılan dezenfeksiyon uygulamalarındaki önemli farklılıklar mevcuttur. Dezenfeksiyon uygulamasında bulunan farklılıklar öncül maddelerin farklı koşullarda dezenfeksiyona maruz kalması sırasında oluşan DYÜ türünü etkilemektedir. ABD'de birçok içme suyu arıtma tesisi, ön-klorlama veya ön-kloraminleme ve arıtma işlemine müteakip son-dezenfeksiyon işlemlerini uygularken, Avrupa'da arıtma klasik son-klorlama/kloraminleme yapılmaktadır. Ayrıca, ABD 2000-2002 yıllarında yapılan araştırmada seçilen birçok içme suyu arıtma tesisinde, kaynak suyunda yüksek bromür (ortalama 120 µg/L) ve toplam organik karbon konsantrasyonları (ortalama 5,8 mg/L) belirlenmiştir (Krasner vd., 2006). Bu nedenlerden dolayı yüksek DYÜ oluşması olasıdır. İçme suyu kaynaklarında yüksek bromür ve/veya organik karbon konsantrasyonlarına karşılaşılması nedeniyle yönetmelikte bulunan DYÜ türlerinin oluşumunu azaltmak amacıyla klor yerine kloramın kullanılmaktadır. 2006-2007 yıllarında ABD yapılan A-DYÜ ilgili bir çalışmada içme suyu kaynağında bulunan yüksek konsantrasyonlarda alg ve / veya arıtılan atıksu deşarjının A-DYÜ oluşumunu etkilediği belirlenmiştir (Mitch vd., 2009). Bu nedenlerden ötürü A-DYÜ oluşumunun bozulmamış su kaynaklarında bulunmayacağı tahmin edilmektedir. 2000-2002 yıllarında ABD yapılan çalışmada mevcut analitik metotlarla HAN, HAcAm ve HNM gibi üç büyük A-DYÜ grubuna rastlanmıştır. Bu grupların arasında en yüksek konsantrasyonda bulunan HAN'in ortalama ve maksimum değerleri sırasıyla 3 ve 14 µg/L dir ve dikloroasetonitril (DCAN) en baskın türdeştir (Weinberg vd., 2002). Aynı çalışmada HAcAm'in varlığı ilk defa rapor edilmiştir. En belirgin HAcAm türdeşi, ortalama 1,3 µg/L konsantrasyonda DCACAm'dir.



1988-1989 yıllarında ABD yapılan araştırmada kloramin ve CNCl oluşumu arasındaki ilişki belirlenmiş ve CNCl ortalama konsantrasyonunun serbest klor ve kloramin ile yapılan dezenfeksiyon çalışmalarında sırasıyla 0,4 µg/L ve 2,2 µg/L olduğu belirlenmiştir (Krasner vd., 1989).

Benzenasetonitril, heptannitril ve siyanoformaldehit'in ozon dezenfeksiyonu yan ürünleri olduğu tespit edilmiştir (Richardson vd., 1999). Ancak, 2000-2002 yıllarında ABD'de yapılan çalışmada siyanoformaldehit oluşumu arıtma tesislerinde hiçbirinde tespit edilememiştir. İsrail'de çok yüksek bromür (2 mg/L) varlığında ve klor dioksit dezenfeksiyon yapılan içme sularında; 2,3,5 tribromopirol ve 3-bromopropannitril oluşumu rapor edilmiştir (Richardson vd. 2003). Bu bileşiklerden 2,3,5 tribromopirol, DYÜ olarak ilk defa bu çalışmada rapor edilmiştir. İçme suyu içinde henüz tanımlanmamış çeşitli azotlu bileşiklerin varlığı bilinmektedir (Bull vd., 2006). Büyük bileşiklerin bir veya iki karbonlu amin öncüllerine parçalanması A-DYÜ'lerin oluşum hızını sınırlamaktadır. Bu durumda daha büyük nitril ve halonitroalkenlerin atıksu arıtımı sonrasında dezenfeksiyon işleminde oluşmasının beklendiği öne sürülmektedir (Mitch vd.,2009). 2000-2002 yıllarında ABD yapılan araştırmalarda dezenfeksiyon sonrası oluşan toplam organik halojen (TOX) konsantrasyonunun yalnız %30'luk kısmının halojenli DYÜ olduğu belirlenmiştir (Krasner vd., 2006). İçme sularında birçok tanımlanamayan DYÜ vardır bunlardan bir bölümünün azot içerdiği tahmin edilmektedir.

Amino asitler, proteinler, amino şekerler, amidler, nitriller, piroller, purinlerin ve pirimidinlerin gibi ÇOA türleri yüzey su kaynaklarında yaygın olarak bulunmaktadır (Westerhoff ve Mash, 2002). Bunlar ağırlık olarak DOM'nin küçük bir kısmını (%0,5-10) oluşturur ve mikroorganizma faaliyetleri, topraktan sızıntı veya atıksu deşarjı yoluyla su kaynaklarına karışmaktadırlar (Westerhoff ve Mash, 2002). Hidrofilik nötr, hidrofilik baz ve koloidal DOM fraksiyonları özellikle azotlu maddeler bakımından zengindir (Leenheer vd., 2007).

Su kaynaklarında ÇOA seviyelerinin artışı atık su ve alg aktivitesi ile bağlantılıdır (Krasner vd., 2008). Bu durumu göstermek için, ABD'de 28 farklı içme suyunda ortalama ÇOA konsantrasyonu 186 µg-N/L (Lee vd., 2006), iken alg veya atıksudan etkilenen 16 farklı içme suyunda ÇOA konsantrasyonu 290 µg-N/L dir (Dotson ve Westerhoff, 2009). Bu arada alg çoğalmasına etkilenen su kaynaklarında, ÇOA konsantrasyonu yaklaşık 1 mg-N/L ve atıksu arıtma tesislerinin deşarjından etkilenen su kaynaklarının ÇOA konsantrasyonu 1 ile 4 mg-N/L aralığındadır (Pocernich ve Litke, 1997). HAN ve HNM dahil A-DYÜ'ler, zengin azot fraksiyonları içeren çözünmüş organik maddelerin dezenfektanla girdikleri reaksiyon sonucu oluşmasından dolayı içme suyunda bulunan arıtılmış atık su kaynaklı organik madde (EFOM) ve alg organik madde (AOM) A-DYÜ oluşumunu artırır (Dotson vd., 2009).

A-DYÜ ilgili araştırma faaliyetlerindeki son zamanda meydana gelen artışa rağmen, özellikle ABD'de dışında, içme suyundaki A-DYÜ oluşumu hakkında sınırlı veriler bulunmaktadır. 2000-2002 ve 2006-2007 yıllarında ABD'de yapılan çalışmalarda sırasıyla yüksek öncül yükleri olan (bromür ve toplam organik karbon (TOK)) ve insanlar tarafından kirlenmiş kaynak sularının artıldığı tesisler seçilmiştir. Birçok A-DYÜ için, analitik standartlar ve / veya kurulan analitik yöntemler sınırlı sayıdadır. Bu yüzden özellikle bromlu türdeşler olmak üzere birçok A-DYÜ grupları için sınırlı sayıda çalışmalar mevcuttur.

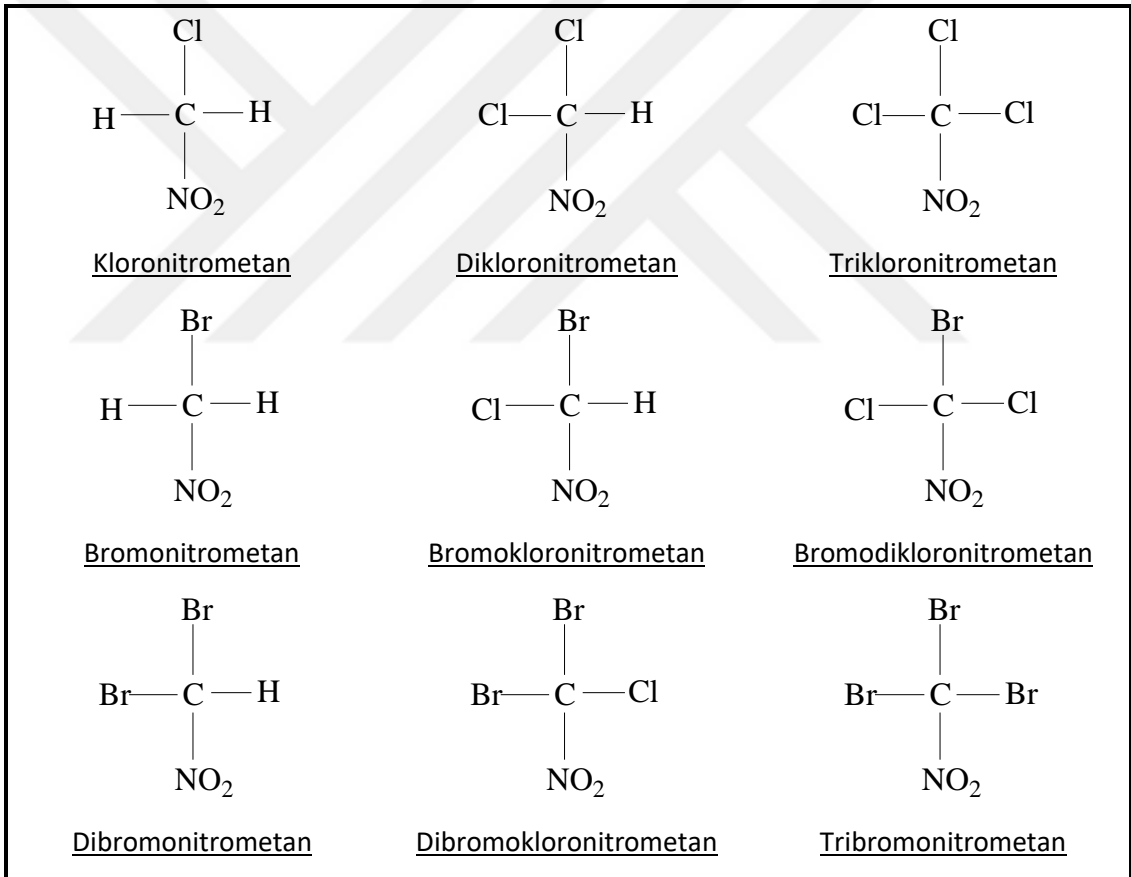
A-DYÜ oluşum potansiyelini etkileyen öncüller ve etkenler hakkında en çok bilgi laboratuvar tabanlı oluşum potansiyeli (OP) testleriyle elde edilmiştir. Bu testler, DYÜ oluşumunu en üst düzeye çıkarmak için tasarlandığından dolayı ihtiyaç fazlası dezenfektan kullanımı, gerçekte karşılaşılabilecek veya gerçekte karşılaşılamayacak kadar uzun bir dizi farklı temas süreleri ve sahada elde edilen sıcaklıkların üstünde ortan sıcaklığı değerleri kullanılmaktadır. Bu nedenle laboratuvar ölçekli OP testlerinde, yüksek dezenfektan konsantrasyonları, uzun dezenfektan temas süreleri ve farklı sıcaklıklardan dolayı aynı öncüller olmasına rağmen çok daha fazla DYÜ oluştuğu gözlenmektedir.

### 2.3.1. HNM

Kloro-(CNM), dikloro-(DCNM), trikloro-(TCNM), bromo-(BNM), dibromo-(DBNM), tribromo-(TBNM), bromokloro-(BCNM), bromodikloro-(BDCNM) ve dibromokloronitrometan (DBCNM) olmak üzere klorlu ve bromlu toplam 9 tür HNM vardır. İçme suyunda TCNM varlığı ilk defa 1970'lerin sonu ve 1980'lerin başında bildirilmiştir (Coleman vd., 1976; Becke vd., 1984; Merlet vd., 1985; Hoigne ve Bader, 1988). Daha sonra, mono-ve di-, klor ve/veya brom bulunan diğer kalan sekiz HNM türü de dahil olmak üzere; HNM'ler, ozon, klor ve kloramin ile arıtılmış sularda tespit edilmiştir (Thibaud vd., 1988; Krasner vd., 1989, 1991, 2006; Richardson vd., 1999; Plewa vd., 2004). Bu çalışmalardaki en önemli bulgularından biri klorlama öncesi ozonlama kullanılmasının HNM oluşumu büyük ölçüde arttırmasıdır. Örneğin, Hoigne ve Bader (1988) yaptıkları çalışmada bir göl suyunun klorlama öncesi ozonlandığında HNM oluşumunu 4-5 kat arttırdığını bildirmiştir. Ozonun HNM oluşumundaki rolü ile ilgili çeşitli hipotezler öne sürülmüştür, ancak bunların hiçbiri deneysel olarak doğrulanmamıştır ve HNM oluşumunda ozon kesin rolü hala bilinmemektedir. HNM'ler hakkında literatürünün artmasına rağmen, 2000'lerin başında elde edilebilen ticari standartların eksikliğinden dolayı, HNM türleri ile yapılan sistematik çalışmalar nadiren yayınlanmıştır. Bu nedenle, HNM oluşumu ve karakteristik özelliklerini etkileyen değişken çevre koşulları, öncülleri ve oluşum kontrolü faktörleri tam olarak bilinmemektedir. Mevzuattaki THM'lar ve HAA'lerin oluşumu ve türleşmesi ile çözünmüş organik karbon (ÇOK) konsantrasyonu ve ÇOK karakteristiği (organik maddelerin hidrofilik ve hidrofobik yapıları) bir ölçüde bağlantılıdır (Reckhow vd., 1990; Croue' vd., 2000; Kitis vd., 2002) N- Nitrodosimetilamin (NDMA) ve dikloroasetonitril (DCAN) gibi azotlu DYÜ'leri çözünmüş organik azot (ÇOA) konsantrasyonu ve karakteristiği ile bağlantılıdır (Lee vd., 2007). HNM için, yalnızca TCNM oluşumunda organik azotun rolünü değerlendiren bir çalışma vardır (Lee vd., 2007).

2000-2002 yıllarında ABD yapılan araştırma sırasında HNM türlerinin toplam konsantrasyonlarının ortalama ve maksimum değerleri sırasıyla 1 ve 10 µg/L

olarak bulunmuştur. Yüksek bromür bulunan bölgede (150-330 µg/L), klor dioksit ile ön-oksidasyon ve son-kloraminleme kullanılması sonucunda bromopikrin ve dibromokloronitrometanın maksimum konsantrasyonları, sırasıyla, 5,0 ve 3,0 µg/L bulunmuştur. ABD'de 2000-2002 ve 2006-2007 yılları arasında analiz edilen örneklerin sırasıyla THM<sub>4</sub> konsantrasyonununin %3 ve %1'i kadarının HNM olduğu konsantrasyonların ortanca değeri üzerinden belirlenirken, THM<sub>4</sub>'ün nispeten düşük olduğu yerde HNM'nin THM<sub>4</sub>'ün %23'ü kadar bulunduğu bildirilmiştir. HNM'nin toplam konsantrasyonu ile yönetmelikte bulunan THM ve HAA gruplarıyla anlamlı bir korelasyon bulunmamaktadır.



Şekil 2.3. HNM bileşiklerinin yapıları

2006-2007 yıllarında A-DYÜ ilgili yapılan çalışmada yüksek kloropikrin (trikloronitrometan (TCNM)) oluşumu gözlenmiştir. Bu çalışmada belirlenen ortalama ve maksimum kloropikrin konsantrasyonları sırasıyla 0,5 ve 7,6 µg/L dir (Krasner vd., 2007). Bu çalışmada HNM oluşumunu atıksu ve algin etkisi

arttırmıştır. Atıksu ve alg'in öncül miktarını arttırması bakımından HNM oluşumu üzerinde etkisinin yanı sıra klorlama öncesi ozonlamanın da önemli ölçüde HNM oluşumunu arttırdığı bilinmektedir (Hoigne ve Bader, 1988). Sadece son klorlama ve son kloraminleme yapılmasıyla kloropikrin oluşumu sırasıyla maksimum 0,7 µg/L ve 0,6 µg/L'dir.

## **2.4. HNM Oluşumunu Etkileyen Faktörler**

### **2.4.1. pH etkisi**

Genel olarak, dezenfeksiyon sırasında THM oluşumunu minimuma indirmek için düşük pH, diğer DYÜ grupları için ise yüksek pH uygulanmaktadır (Stevens vd., 1989). 2013 yılında yapılan bir çalışmada pH artışının HNM oluşumunu üzerinde düzgün bir trend göstermese de yüksek pH değerlerinde klorlamanın, düşük pH değerlerinde kloraminlemenin HNM oluşumunu arttırdığı belirtilmiştir (Hong vd., 2013). 2007 yılında yapılan bir çalışmada yüksek pH değerlerinde kloropikrin oluşumunun arttığını göstermektedir (Joo ve Mitch, 2007). Çok az sayıdaki çalışmada kloraminli ve klorlu sulardaki A-DYÜ'nün pH kaynaklı etkileri incelenmiştir. Kloraminlemede HNM oluşumuna pH'nın etkisinin klorlama ile karşılaştırıldığında nispeten daha az olduğu görülmüştür (Joo ve Mitch, 2007; Hong vd., 2013). pH artışının HNM oluşumu üzerinde etkileri konusunda literatürde bazı çalışmalar bulunsa da kesin kanaatin oluşması için yeterli sayıda değildir. Bu nedenle araştırılmaya açık bir konudur.

### **2.4.2. Bromür ve iyodür etkisi**

Brom DYÜ oluşumunda önemli bir rol oynadığı öne sürülmüştür (Diehl vd., 2000). Bromlu ve özellikle iyotlu DYÜ'ler klorlu türdeşlerden çok daha fazla sitotoksik ve genotoksiktir. Bromlu türlerin (HOBr/OBr) eşdeğer klorlü türlerden daha etkili değişim maddeleri olduğu belirlenmiştir (Symons vd., 1993). Potansiyel olarak birkaç yerde ortaya çıkmalarına rağmen içme suyu içinde iyotlu A-DYÜ bileşiklerin varlığı hakkındaki bilgiler yetersizdir. Birçok

azotsuz iyotlu DYÜ genellikle kloramin uygulanan sularda tespit edildiğinden, iyotlu A-DYÜ için de aynı şekilde olacağı düşünülmektedir.

### 2.4.3. Arıtmanın etkisi

Azotça zengin kolloidler, organik maddenin hidrofilik nötr ve hidrofilik baz fraksiyonları A-DYÜ oluşumunda etkilidir (Dotson vd., 2009). THM ve A-DYÜ öncülleri, farklı fiziko-kimyasal özelliklere sahip olması nedeniyle konvansiyonel arıtmalar A-DYÜ öncülerinin gideriminde nispeten başarısız olmuşlardır. Özellikle, THM için önemli bir öncül kaynağı olan organik maddelerin hidrofobik asit fraksiyonunun koagülasyon ile giderimi etkili bir arıtma yöntemi olsa da aynı durum benzer baz ve nötr fraksiyonlarının hidrofilik reaktifleri için geçerli değildir. Arıtma tesislerinde koagülasyon ile ÇOA gideriminin ortalama olarak %21 civarında olduğu bildirilmiştir (Mitch vd., 2009).

A-DYÜ öncülerinin koagülasyon gideriminin düşük olduğu bilinmektedir. Filtrasyon ile A-DYÜ öncülerinin giderimi % 61 civarındadır. Alg ve atıksu tesislerinden etkilenen giriş suyundaki toplam amino asitler ve amino şekerler için ortalama değerleri ÇOA % 15 civarındadır fakat filtreleme çıkış suyunda ÇOA oranı %5 civarındadır (Mitch vd., 2009). Bu nedenle ÇOK ve ÇOA değerlerine göre farklı giderim yöntemleri uygulanmaktadır. Model bileşik çalışmalarında karşılaştırma için seçilen serbest amino asitler, nitrozamin dietilamin, morfolin ve piperidin öncülleri olarak tespit edilmesine rağmen, koagülasyon ile giderimden etkilenmemişlerdir (Pietsch vd., 2001). Bu grupların alifatik türdeşleri, tipik olarak biyobozunmaya duyarlıdır (Pietsch vd., 2001). Genel olarak, A-DYÜ öncülleri klasik su arıtma tesislerinde (koagülasyon ve filtrasyon) giderimi sınırlıdır, bu nedenle membran prosesleri ve biodegrasyon gibi ileri arıtma prosesleri azotlu öncüllerin konsantrasyonlarını azaltmak için daha uygun olabilir. Zira yüzeysel su kaynakları, kentsel ve endüstriyel atıksu arıtma tesislerinde yapılan çalışmada nanofiltrasyon membranlarıyla HNM öncülleri %48-87 civarında giderilmiştir (Ersan vd., 2016).

#### **2.4.4. Ön-oksidasyonun etkisi**

Ozon, HNM oluşumunu arttırmaktadır. Ozonlama ardından klorlama ve kloramin ile yapılan oluşum potansiyeli testlerinde ortalama kloropikrin oluşumu sırasıyla 226% ve % 133 artmıştır (Mitch vd., 2009). İçme suyu arıtımında klorlama ve ozonlama sırasında formaldehit oluşumunun sırasıyla 0,14 ve 0,33 mM seviyelerinde olduğunun bilinmektedir (Krasner vd., 1989; Richardson vd., 1999; Weinberg vd., 1993).

UV ışınları lambda tipine bağlı olarak, A-DYÜ oluşumunu etkileyebilir. Kloropikrin, düşük basınçta UV ışınlamasının etkisinin olmadığı 0 mJ/cm<sup>2</sup>'de 0,6 µg/L'den orta basınçlı ışınlama olan 140 mJ/cm<sup>2</sup>'de 1,8 µg/L'ye yükselmiştir (Reckhow vd., 2010). Kloropikrin oluşumunun orta UV basıncında son kloraminlemeye nazaran son klorlamada neredeyse ikiye katlandığı bildirilmiştir (Shah vd., 2011). Bu gelişme 250 nm'lik bir dalga boyu altında nitratın fotolize uğramasına bağlanmıştır (Reckhow vd., 2010). Üretilen nitril köklerinin aromatik DOM yapılarını azotlandığı kabul edilmiştir.

#### **2.4.5. Klorlama ve kloraminlemenin etkisi**

HNM oluşumuna klorlama ve kloraminlemenin etkileri üzerine yapılan çalışmalarda klorlamanın etkisinin daha yüksek olduğu görülmektedir (Hong vd., 2013). Dezenfektan dozunun artmasıyla beraber HNM oluşumu hem klorlama hem de kloraminleme için artsa da bu trend klorlamada daha bariz bir şekilde görülmektedir. HNM türdeşi olan kloropikrinin oluşumu, azot bakımından zengin izolatın klorlanması, kloraminlemeye göre biraz daha fazla olmasına (Dotson vd., 2009) rağmen genellikle doğal suların klorlanması ve kloraminlemesi kloropikrin oluşumu üzerine eşit etkisi bulunmaktadır (Richardson, 2008). Klor ve kloramin ile temas süresinin artmasıyla HNM oluşumu arasında güçlü bir korelasyon elde edilmiştir (Hong vd., 2013).

### **3. MATERYAL VE METOT**

#### **3.1. Numune Alımı**

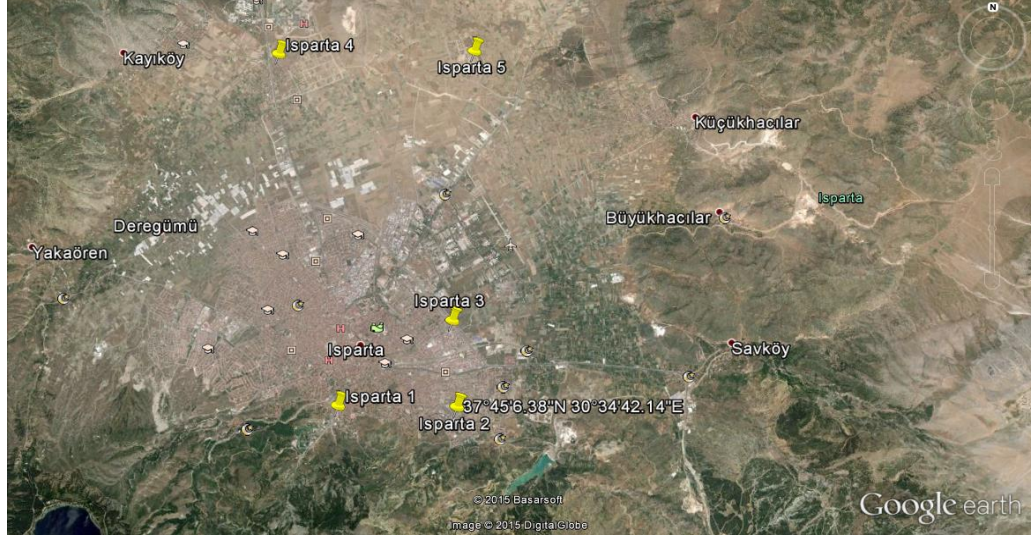
Tez kapsamında, Isparta içme suyu kaynağı ile Isparta dağıtım şebekesindeki hat üzerinde bulunan beş ayrı yerden numuneler alınmıştır. Numuneler, 2015 ve 2016 yıllarında Ocak ve Mayıs ayları arasındaki zaman diliminde her ay mümkün olduğunca aynı zamanlarda toplanmaya çalışılmıştır.

##### **3.1.1. Şebeke suyu numuneleri (Isparta)**

İçme suyu dağıtım şebekesi numuneleri; Isparta içme suyu hattından örnekleme periyodunda ayda bir defa alınmıştır. Isparta içme suyu dağıtım şebekelerinde, aynı şebekeyi temsil edecek şekilde başlangıçtan son noktaya kadar 5 farklı yerden numuneler alınmıştır. Seçilen noktalar sırasıyla Isparta İçme Suyu Tesisi Çıkışı (Isparta 1), Halıkent Pazar Yeri Çeşmesi (Isparta 2), Bilal-i Habesi Cami (Isparta 3), Çünür Merkez Cami (Isparta 4), Akkent Merkez Cami (Isparta 5)'dir. Her ay mümkün olduğu sürece aynı zamanda numune alınmış ve alınan numunelerde bulunan serbest klorla organik madde arasında gerçekleşebilecek reaksiyonların önlenmesi için kloru söndürmek amacıyla sodyum sülfid ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , quenching agent) eklenmiştir. Su numuneleri, buz kalıplarının bulunduğu özel termoslarda en kısa zamanda laboratuvara ulaştırılmış ve analizler yapılınca kadar  $+4\text{ }^\circ\text{C}$ 'de buzdolabında saklanmıştır.

İçme suyu dağıtım şebekesinde A-DYÜ türü olan HNM<sub>9</sub> miktarı tespit edilmiştir. Bu ölçümlerle ilgili detaylar analitik metotlar kısmında açıklanmıştır. Numunelerde HNM ölçümleri iki tekrarlı yapılmıştır. HNM analizleri yanı sıra pH, sertlik, alkalinite, UV<sub>254</sub>, SUVA<sub>254</sub>, TA, ÇOK, ÇOA, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NH<sub>3</sub><sup>-</sup>N, Br<sup>-</sup>, toplam ve serbest klor ölçümleri gerçekleştirilmiştir.





Şekil 3.1. Isparta içme suyu dağıtım hattı numune alma noktaları

### 3.1.2. Kaynak suyu numuneleri

Göller yöresinde yer alan Eğirdir gölü, Türkiye'nin ikinci büyük tatlı su gölüdür. Eğirdir gölü, Isparta il merkezi başta olmak üzere birçok çevre yerleşim biriminin içme ve kullanma suyu kaynağıdır. Ancak arıtılmamış kanalizasyon ve endüstriyel atık suların kontrolsüz deşarjı, meyve yetiştiriciliğinde kalite ve verimi arttırmak için zirai mücadelede ilaç ve gübrelerin kullanımı nedeniyle Eğirdir gölünün su kalitesinde önemli derecede bozulmalar yaşanmaktadır. Eğirdir Gölü civarında yapılan tarımsal faaliyetlerin yoğunluğu nedeniyle ticari gübrelerden kaynaklı nitrat kirliliği, önemli sorunlardan birini oluşturmaktadır. Gölün su kalitesini etkileyen en önemli faktör, tarımdan kaynaklı azot ve fosfor girişidir.

İçme suyu kaynağından alınan numuneler; tez kapsamında içme suyu kaynağı olarak seçilen Eğirdir Gölü'nden şebeke ile eş zamanlı olarak aylık numuneler alınmıştır. İçme suyu kaynağında farklı dezenfektan senaryoları için HNM oluşum potansiyelleri (HNM-OP) belirlenerek HNM öncüllerinin analizleri yapılmıştır. Her ay mümkün olduğu sürede aynı zamanda alınıp en kısa zamanda numuneler laboratuvara getirilerek sonrasında büyük partiküllerin giderimini ve biyolojik aktiviteyi önlemek için numunelere ön filtrasyon uygulanmıştır ve deneyler süresince numuneler +4°C'de karanlıkta

saklanmıştır. Alınan numunelerde pH, sertlik, alkalinite, UV<sub>254</sub>, SUVA<sub>254</sub>, TA, ÇOK, ÇOA, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NH<sub>3</sub>-N, Br<sup>-</sup>, toplam ve serbest klor ölçümleri, parametreleri ölçülüp suların fizikokimyasal karakteristikleri belirlenmiştir. İçme suyu kaynağı için HNM-OP testleri iki kez yapılmıştır. HNM-OP testleri için 5 farklı dezenfektan senaryosu test edilmiştir.

### 3.2. Dezenfeksiyon Yan Ürünleri Oluşum Potansiyeli Testleri

Dezenfeksiyon yan ürünü OP ölçümü, su kaynağındaki DYÜ öncüllerinin miktarı hakkında bilgi vermektedir. OP testleri 5 farklı dezenfektan koşullarında test edilmiştir: (1) Ozonlama, (2) Klorlama, (3) Ozonlama müteakip klorlama., (4) Kloraminleme, (5) Ozonlama müteakip kloraminleme. OP testlerinde Krasner vd. (2009) tarafından geliştirilen yöntem kullanılmıştır. Numuneler toplandıktan sonra en kısa zamanda laboratuvara getirilmiştir. OP testleri, 130 ml amber şişeler kullanılarak tam karışimli kesikli reaktörlerde yapılmıştır. Her bir şişe hava kalmayacak şekilde su numuneleri ile doldurulduktan sonra karışımı sağlamak için içine manyetik karıştırma çubukları konulmuştur. Daha sonra hazırlanan stoğa, dezenfektan çözeltilerinden hesaplanan değerlere göre dozlama yapılmıştır.

#### 3.2.1. Klorlama

Klorlama testleri için, sodyum hipoklorit (%5 serbest klor) kullanılarak stok klor çözeltisi hazırlanmıştır. OP testinde uygulanacak klor dozu, organik karbon, amonyak azotu ve nitrit için denklem 3.1'e göre belirlenmiştir.

$$\text{Cl}_2 \text{ (mg/L)} = 3 \times \text{ÇOK} + 8 \times \text{NH}_3\text{-N} + 5 \times \text{NO}_2\text{-N} + 10 \quad (3.1)$$

Serbest klor ölçümü, DPD Ferrous Titrimetrik Metoduna (Standard Method 4500) göre yapılmıştır. 20 ml numune ultra saf su ile 100mL'ye tamamlanarak (1:05 seyreltilerek) hazırlanmıştır. Standart Metot 4500'ye göre demir amonyum sülfat çözeltisi hazırlanmış (FAS) ve FAS çözeltisinden 20 mL alınarak 100 mL'ye ultra saf su ile tamamlanarak seyreltilmiştir (1:5 seyreltme). 5 ml

fosfat tamponu çözeltisi ve 5 ml DPD indikatör sırası ile titrasyon beherine eklenmiştir. Daha sonra 100 ml numune eklenir. Numune kırmızı renk alırsa, bu serbest klor varlığını göstermiştir. Seyreltilmiş serbest klor, FAS çözeltisi ile numunenin başlangıçtaki kırmızı rengi kayboluncaya (renksiz dönünceye) kadar titrasyon yapılmıştır. FAS çözeltisinin 1ml'si 1 mg Cl<sub>2</sub>/L'ye eşittir. Buradan titrasyonda harcanan FAS hacmine göre klor konsantrasyonu hesaplanmıştır.

OP deneyinde klor dozlamasından sonra, şişeler kapatılarak 5 dakika kadar karıştırıldıktan sonra, 72 saatlik reaksiyon süresi sonuna kadar 20±2 °C su banyosunda bekletilmiştir. Numuneler, DYÜ analizleri için analitik metotlar kısmında verilen yöntemlere göre ekstrakte edilmiştir.

### **3.2.2. Ozonlama**

Ozonlama deneyleri için, ozon dozu, su arıtımında kullanılan 1:1 (Ozon/ÇOK) oranı kullanılarak numunelerin ÇOK dozuna eşit olarak yapılmıştır. Ultra yüksek saflıkta (%99,998) oksijen gazı kullanılarak ozon stok çözeltisi hazırlanmıştır. 1.1 O<sub>3</sub>:ÇOK dozlaması yapıldıktan sonra, şişeler kapatılarak 5 dakika kadar karıştırıldıktan sonra, 72 saatlik reaksiyon süresi sonuna kadar 20±2 °C su banyosunda bekletilmiştir. Numuneler, DYÜ analizleri için analitik metotlar kısmında verilen yöntemlere göre ekstrakte edilmiştir.

### **3.2.3. Kloraminleme**

Monokloramin (NH<sub>2</sub>Cl) stok çözeltisi, sodyum hipoklorit ve amonyum sülfat çözeltisinin 3,5:1 Cl<sub>2</sub>/N kütle oranında olacak şekilde pH 9'da karıştırılması ile hazırlanmıştır. Serbest klor cinsinden monokloramin ölçümü DPD Ferrous Titrimetrik Metoduna (Standard Method 4500) göre yapılmıştır (APHA, 1995). 20 ml numune ultra saf su ile 100mL'ye tamamlanarak (1:05 seyreltilerek) hazırlanmıştır. Standart Metot 4500'ye göre demir amonyum sülfat çözeltisi hazırlanmış (FAS) ve FAS çözeltisinden 20 mL alınarak 100 mL'ye ultra saf su ile tamamlanarak seyreltilmiştir (1:5 seyreltme). 5 ml fosfat tamponu çözeltisi ve 5

ml DPD indikatör sırası ile titrasyon beherine eklenmiştir. Daha sonra 100 ml numune eklenir. Numune, kırmızı renk alırsa bu serbest klor varlığını göstermiştir. Seyreltilmiş serbest klor, FAS çözeltisi ile numunenin başlangıçtaki kırmızı rengi kayboluncaya (renksiz dönmeye) kadar titrasyon yapılmıştır (A). Az miktar (yaklaşık 0.5 mg) potasyum iyodür kristali eklenerek karıştırılmış ve çözündürülmüştür. Kırmızı renk değişene kadar titrasyona devam edilmiştir (B). 100 ml'lik bir numune için, monokloramin hesaplamak için, 1.00 mL standart FAS titrant = 1 mg Cl<sub>2</sub> / L olarak eşittir.

Kloramin konsantrasyonu=B-A.

Kloramin dozu hesaplaması için aşağıdaki formülasyon (Denklem 3.2) kullanılmıştır ve organik karbon ile nitrit için talep edilen toplam kloramin konsantrasyonudur.

$$\text{NH}_2\text{Cl (mg/L)} = 3 \times \text{ÇOK} + 5 \times \text{NO}_2\text{-N} \quad (3.2)$$

OP deneyinde kloramin dozlamasından sonra, şişeler kapatılarak 5 dakika kadar karıştırıldıktan sonra, 72 saatlik reaksiyon süresi sonuna kadar 20±2 °C su banyosunda bekletilmiştir. Numuneler DYÜ analizleri için analitik metotlar kısmında verilen yöntemlere göre ekstrakte edilmiştir.

#### 3.2.4. Ozon+Klor

Ozonlama deneyleri için, ozon dozu, su arıtımında kullanılan 1:1 (Ozon/ÇOK) oranı kullanılarak numunelerin ÇOK dozuna eşit olarak yapılmıştır. Ultra yüksek saflıkta (%99,998) oksijen gazı kullanılarak ozon stok çözeltisi hazırlanmıştır. 1.1 O<sub>3</sub>:ÇOK dozlaması yapıldıktan sonra, klorlama testleri için, sodyum hipoklorit (%5 serbest klor) kullanılarak stok klor çözeltisi hazırlanmıştır. OP testinde klor dozu, organik karbon, amonyak azotu ve nitrit için gerekli klor talepleri toplamıdır (Denklem 3.3).

$$\text{Cl}_2 \text{ (mg/L)} = 3 \times \text{ÇOK} + 8 \times \text{NH}_3\text{-N} + 5 \times \text{NO}_2\text{-N} + 10 \quad (3.3)$$

Serbest klor ölçümü DPD Ferrous Titrimetrik Metoduna (Standard Method 4500) göre yapılmıştır (APHA, 1995). 20 ml numune ultra saf su ile 100mL'ye tamamlanarak (1:05 seyreltilerek) hazırlanmıştır. Standart Metot 4500'ye göre demir amonyum sülfat çözeltisi hazırlanmış (FAS) ve FAS çözeltisinden 20 mL alınarak 100 mL'ye ultra saf su ile tamamlanarak seyreltilmiştir (1:5 seyreltme). 5 ml fosfat tamponu çözeltisi ve 5 ml DPD indikatör sırası ile titrasyon beherine eklenmiştir. Daha sonra 100 ml numune eklenir. Numune kırmızı renk alırsa, bu serbest klor varlığını göstermiştir. Seyreltilmiş serbest klor, FAS çözeltisi ile numunenin başlangıçtaki kırmızı rengi kayboluncaya (renksiz dönünceye) kadar titrasyon yapılmıştır. FAS çözeltisinin 1ml'si 1 mg Cl<sub>2</sub>/L'ye eşittir. Buradan titrasyonda harcanan FAS hacmine göre klor konsantrasyonu hesaplanmıştır.

OP deneyinde ozon mütakkip klor dozlamasından sonra, şişeler kapatılarak 5 dakika kadar karıştırıldıktan sonra, 72 saatlik reaksiyon süresi sonuna kadar 20±2 °C su banyosunda bekletilmiştir. Numuneler, DYÜ analizleri için analitik metotlar kısmında verilen yöntemlere göre ekstrakte edilmiştir.

### **3.2.5. Ozon+Kloramin**

Ozonlama deneyleri için, ozon dozu, su arıtımında kullanılan 1:1 (Ozon/ÇOK) oranı kullanılarak numunelerin ÇOK dozuna eşit olarak yapılmıştır. Ultra yüksek saflıkta (%99,998) oksijen gazı kullanılarak ozon stok çözeltisi hazırlanmıştır. 1.1 O<sub>3</sub>:ÇOK dozlaması yapıldıktan sonra, monokloramin (NH<sub>2</sub>Cl) stok çözeltisi, sodyum hipoklorit ve amonyum sülfat çözeltisinin 3,5:1 Cl<sub>2</sub>/N kütle oranında olacak şekilde pH 9'da karıştırılması ile hazırlanmıştır. Serbest klor cinsinden monokloramin ölçümü DPD Ferrous Titrimetrik Metoduna (Standard Method 4500) göre yapılmıştır (APHA, 1995). 20 ml numune ultra saf su ile 100mL'ye tamamlanarak (1:05 seyreltilerek) hazırlanmıştır. Standart Metot 4500'ye göre demir amonyum sülfat çözeltisi hazırlanmış (FAS) ve FAS çözeltisinden 20 mL alınarak 100 mL'ye ultra saf su ile tamamlanarak seyreltilmiştir (1:5 seyreltme). 5 ml fosfat tamponu çözeltisi ve 5 ml DPD indikatör sırası ile titrasyon beherine

eklenmiştir. Daha sonra 100 ml numune eklenir. Numune kırmızı renk alırsa, bu serbest klor varlığını göstermiştir. Seyreltilmiş serbest klor, FAS çözeltisi ile numunenin başlangıçtaki kırmızı rengi kayboluncaya (renksiz dönünceye) kadar titrasyon yapılmıştır (A). Az miktar (yaklaşık 0.5 mg) potasyum iyodür kristali eklenerek karıştırılıp ve çözündürülmüştür. Kırmızı renk değişene kadar titrasyona devam edilmiştir (B). 100 ml'lik bir numune için, monokloramin hesaplamak için, 1.00 mL standart FAS titrant = 1 mg Cl<sub>2</sub> / L olarak eşittir.

Kloramin konsantrasyonu=B-A.

Kloramin dozu hesaplaması için denklem 3.4 kullanılmıştır ve organik karbon ve nitrit için talep edilen toplam kloramin konsantrasyonudur.

$$\text{NH}_2\text{Cl (mg/L)} = 3 \times \text{ÇOK} + 5 \times \text{NO}_2\text{-N} \quad (3.4)$$

OP deneyinde ozon müteakip kloramin dozlamasından sonra, şişeler kapatılarak 5 dakika kadar karıştırıldıktan sonra, 72 saatlik reaksiyon süresi sonuna kadar 20±2 °C su banyosunda bekletilmiştir. Numuneler, DYÜ analizleri için analitik metotlar kısmında verilen yöntemlere göre ekstrakte edilmiştir.

### 3.3. Analitik Ölçümler

#### 3.3.1. HNM

HNM analizinde sıvı-sıvı ekstraksiyonu için USEPA 551.1 (USEPA, 1995) metodu üzerinde bazı modifikasyonlar yapılmıştır. Ekstraksiyon için 40 ml PTFE kapaklı cam şişeler kullanılmıştır. 10 mL numune için organik solvent faz olarak 10 ml metil tersiyer bütül eter (MTBE) eklenmiştir. Daha sonra numuneye iyonik şiddeti arttırmak için 3 gr sodyum sülfat (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) ve faz ayırımını kolaylaştırmak için 1 gr bakır sülfat (CuSO<sub>4</sub>) ilave edilmiştir. Ekstraksiyon şişeleri kapatılarak 300 devir/dakika da 30 dakika yatay biçimde çalkalama uygulanmış, ardından 15 dakika sonifikasyon uygulanmıştır. Daha sonra fazların ayrılması için numuneler 15 dakika bekletildikten sonra cam pastör

pipeti kullanılarak MTBE fazından 2 ml gaz kromatografisi (GC) numune şişelerine aktarılmıştır.

HNM ana stokları kullanılarak kalibrasyon standartları hazırlanmış ve çeşitli seyreltme oranlarına göre 1, 5, 10, 25, 50, 75, 100, 150, 200 µg/L konsantrasyonlarda 9 tane kalibrasyon standartları hazırlanmıştır. Sıvı-sıvı ekstraksiyonu esnasında meydana gelen kayıpların ve metodolojik kısıtlamalar nedeniyle meydana gelebilecek analitik sapmaların önüne geçmek için standartlar da numunelerde kullanılan ekstraksiyona tabi tutulmuştur. Analitik standartların ekstraksiyona tabi tutulması, pahalı olan işaretli (labeled) naip standart (surrogate standard) kullanılmasına gerek kalmadan yöntemin yüksek geri kazanımda (recovery) sonuçlar vermesini sağlamaktadır. İşaretli naip standartlar pahalı olmasının yanı sıra çoğu zaman benzer maddeler için tek maddeli naip standart kullanılması farklı maddelerin geri kazanımlarının farklı olabileceği gerçeğini göz ardı etmesinin yanı sıra yarı uçucu organik maddeler için piyasada bulunurken uçucu organik maddeler için sınırlı türlerde naip standart bulunmaktadır. Hazırlanan numuneler 0,25 mm iç çapta, 30 metre uzunlukta ve 1 µm film kalınlığında ((5%-Phenyl)-methylpolysiloxane dolgu maddesi) Agilent DB-5 kromatografik kolon ve elektron yakalama dedektörüne (ECD) sahip Agilent 6890 GC ve "Agilent Chem-Station" yazılımı kullanılarak analiz edilmiştir. Uygulanan fırın programı 35 °C sıcaklıktan başlamış ve 10 °C/dakikalık artışla 125 °C'ye çıkma, 10 dakika bekleme ve 30 °C/dakikalık artışlarla 300 °C'ye çıkma şeklinde ayarlanmıştır. Enjektör ve dedektör sıcaklıkları sırasıyla 200 °C ve 290 °C'ye ayarlanmıştır. Enjeksiyon hacmi: 3 µL olarak seçilmiştir. Taşıyıcı gaz olarak ultra yüksek saflıkta helyum ve make-up gaz olarak yüksek saflıkta azot gaz olarak seçilmiştir. Taşıyıcı gaz+make-up gaz 60 ml/dakika ve taşıyıcı gaz: 1,4 ml/dk akış hızlarında sisteme verilmektedir.

### **3.3.2. Diğer analitik metotlar**

**UV absorbanısı:** UV-visible spektrofotometre (UV-1601, Shimadzu) kullanılarak 254 nm'de ölçülmüştür. Ölçümler üç tekrarlı yapılarak sonuçların ortalaması alınmıştır. Analizler öncesi ultra saf su ile cihaz sıfırlanmıştır.

**ÇOK:** Numunelerin ÇOK içeriği yüksek sıcaklıkta yanma metoduna (Standart Metot 5310B) göre TOC-L CPH (Shimadzu) cihazında tayin edilmiştir. Potasyum hidrojen fitalat kullanılarak 0,5-4 mg/L aralığında 4 tane kalibrasyon standardı hazırlanmıştır.

**Toplam Azot:** Toplam azot, ölçüm ünitesine sahip olan toplam organik TOK cihazında yapılmıştır. Potasyum nitrat kullanılarak 0,6 -2,4 mg/L aralığında 3 tane kalibrasyon standardı hazırlanmıştır.

**pH:** Elektrometrik metoda (Standard Metot 4500-H+) göre WTW Multi 340i/Set cihazı kullanılarak ölçülmüştür.

**İletkenlik:** Standard Metot 2510B'ye göre WTW Multi 340i/Set cihazı kullanılarak ölçülmüştür.

**Alkalinite:** Standart Metot 2320'ye göre tayin edilmiştir. Alkalinite volümetrik olarak 0,02 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi ile numunenin titrasyonunda harcanan hacim ile ölçülmüştür. 50 ml numune kullanılmıştır ve numuneye 3 damla fenolftalain indikatörü eklenmiş ve ilave edildikten sonra mavi renk dönüşümü gözlenen numunelerde saydam renk alana kadar 0,02 N sülfirik asit (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) ile titrasyon yapılmıştır. 3 damla metiloranj indikatörü ilave edildikten sonra 0,02 N sülfirik asit (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) ile titrasyon yapılmıştır. Turuncu renkte olan numunenin rengi pembeye döndüğü anda titrasyona son verilmiştir. Toplam H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sarfiyatı okunmuş ve gerekli hesaplamalar yapılmıştır. Analiz sonucunda harcanan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hacimleri konsantrasyona çevrilerek kalsiyum karbonat (CaCO<sub>3</sub>) cinsinden ifade edilmiştir.

**Toplam Sertlik:** Standart Metot 2340-C'ye göre tayin edilmiştir. Etilen diamin tetraasetikasit (EDTA) çözeltisi ile titrasyonunda harcanan hacim ile ölçülmüştür. 50 ml numune kullanılmıştır ve numune pH 10'da tutmak için 1ml amonyak tampon çözeltisi ilave edildikten sonra indikatör olarak Eriochrome Black T eklenmiştir. 0,01 M EDTA çözeltisi ile titrasyon yapılmıştır. Numunenin



kırmızı renginin maviye döndüğü anda titrasyon tamamlanmış ve sarfiyata göre gerekli hesaplamalar yapılmıştır. Analiz sonucunda harcanan EDTA hacimleri konsantrasyona çevrilerek kalsiyum karbonat (CaCO<sub>3</sub>) cinsinden ifade edilmiştir.

**Bromür, Nitrat ve Nitrit:** Dionex DX-600, AAES supresorlu iyon kromatografisi kullanılarak USEPA Metot 300'e göre yapılmıştır (USEPA, 1993). İyon kromatografisinde, kolonun kirlenmesini önleyen koruyucu (Guard) kolon (AG-HC9, Dionex) ve Dionex ASHC9 kolon kullanılmıştır. İyon kromatografisindeki hareketli faz, 9 mM Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> çözeltisidir ve enjekte edilen numune hacmi 50 µL'dir.

**Amonyum Azot:** Standart Metot 4500-NH<sub>3</sub>'ye (APHA, 1998) eşdeğeri olan salisilat metodu kullanılmıştır. HACH LANGE LCK304 kiti kullanılarak HACH DR 5000 cihazında 694 nm'de ölçüm yapılmıştır (HACH-LANGE, 2006).

**SUVA:** Hesaplama ile bulunmuştur. SUVA, belirli bir dalga boyundaki UV absorbansı ÇOK konsantrasyonuna göre normalize edilir. Elde edilen bu normalize değere absorptivite veya spesifik UV absorbansı (SUVA) denir.

$$SUVA_{\lambda} = \frac{UV_{\lambda}}{\text{ÇOK}} \times 100 \quad (3.5)$$

UV: λ dalga boyundaki absorbans (cm<sup>-1</sup>), ÇOK: çözülmüş organik karbon konsantrasyonu (mg/L) ve dönüşüm faktörü 100 kullanılarak SUVA'nın birimi (L/mg ÇOK-m) olur.

**ÇOA:** Hesaplama ile bulunmuştur. Toplam azot değerlerinden inorganik azot toplamın çıkartılması ile hesaplanmıştır. İnorganik azot, nitrit, nitrat ve amonyak azotunun toplamıdır.

$$\text{ÇOA} = \text{TN} - (\text{NO}_3^- \text{-N} + \text{NO}_2^- \text{-N} + \text{NH}_3\text{-N}) \quad (3.6)$$

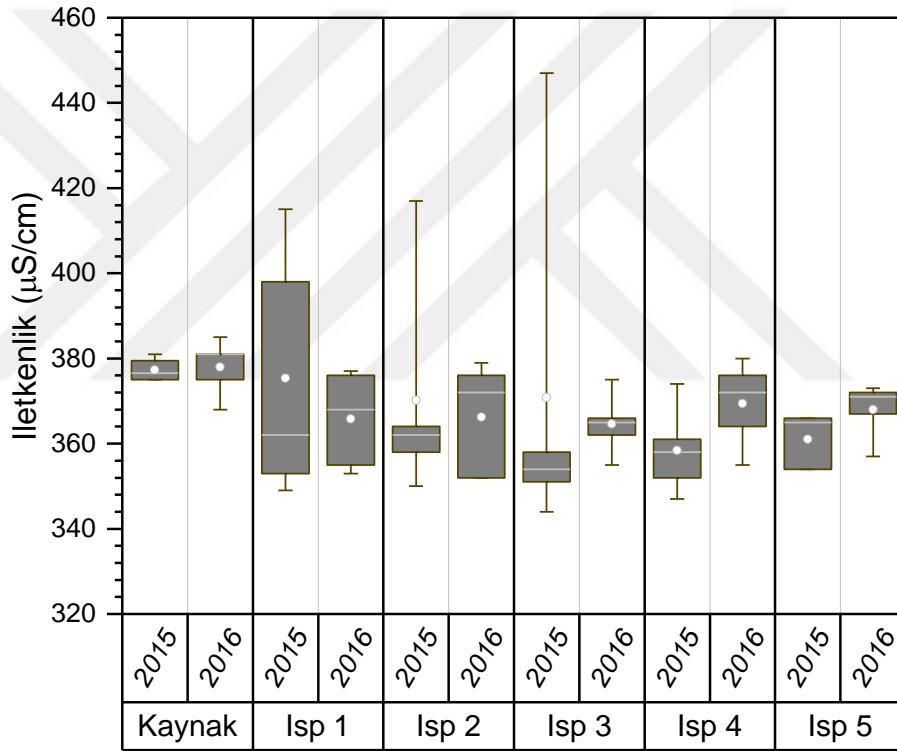
## 4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

### 4.1. Şebeke Numunelerinin Fiziko-Kimyasal Özellikleri

Su dağıtma şebekesinden 2015 ve 2016 yıllarında belirlenen noktalardan aylık numuneler alınmıştır. Şebeke numunelerinde iletkenlik, sıcaklık, pH, bulanıklık, renk, ÇOK, nitrit, nitrat, amonyum, toplam azot, bromür ve HNM konsantrasyonuna bakılmıştır.

Elektriksel iletkenlik parametresi ölçümünün basit ve sonuçların etkin olması nedeniyle (Gustafson ve Behrman, 1939) çevresel su numunelerinde su kalitesini belirlemek için uzun iletkenlik değeri arasında güçlü bir korelasyon vardır. Bu sebeple doğal su numunelerinde yıllardır kullanılmaktadır. Çözeltilerde bulunan iletken maddelerin toplamı ile elektriksel tuzluluk, iyonik şiddet ve toplam çözünmüş katı madde konsantrasyonlarının hızlı bir şekilde belirlenmesi için elektriksel iletkenlik parametresi kullanılabilir (McCleskey, 2011). 2015 ve 2016 yıllarında Isparta içme suyu dağıtım hattından ve içme suyu kaynağı olan Eğirdir gölünden alınan numunelerin iletkenlik değerleri Şekil 4.1'de kutu grafiği ile görünmektedir. Yüzde 25 ve 75'lik değerler arasında çizilen kutu grafik içerisinde bulunan beyaz çizgi ortanca değeri belirtirken beyaz nokta ortalama değeri vermektedir. Yüzde 5 ve 95'lik değerler alt ve üst tüy grafiği şeklinde belirtilmiştir. Kaynak numunelerinin ortalama iletkenlik değerleri 2015 ve 2016 yıllarında sırasıyla  $377,16 \pm 2,87$  ve  $378 \pm 6,63$   $\mu\text{S/cm}$  olduğu görülmektedir. 2015 ve 2016 yıllarında kaynak suyunun zamansal hesaplanan değişkenlik katsayısı (coefficient of variation) değerleri sırasıyla % 0,76 ve %1,75 gibi düşük değerlerdir. Ortalama iletkenlik değerleri 2015 ve 2016 yıllarında aynı değerlerde olmasına rağmen 2016 yılında alınan aylık numunelerin elektriksel iletkenlik değerlerinin 2015 yılına göre standart sapmasının daha yüksek olduğu görülmüştür. 2015 yılında Isparta 1 noktasından alınan numunelerin elektriksel iletkenlik değerleri arasında nispeten farklılıklar gözlenmektedir. Aynı şekilde 2015 yılında alınan belirlenen Mart ayında Isparta 2 ve 3 noktalarında ortalama elektriksel iletkenlik değerlerinin kutu grafiğinin üstünde çıkmasının sebebi bu noktalarda meydana

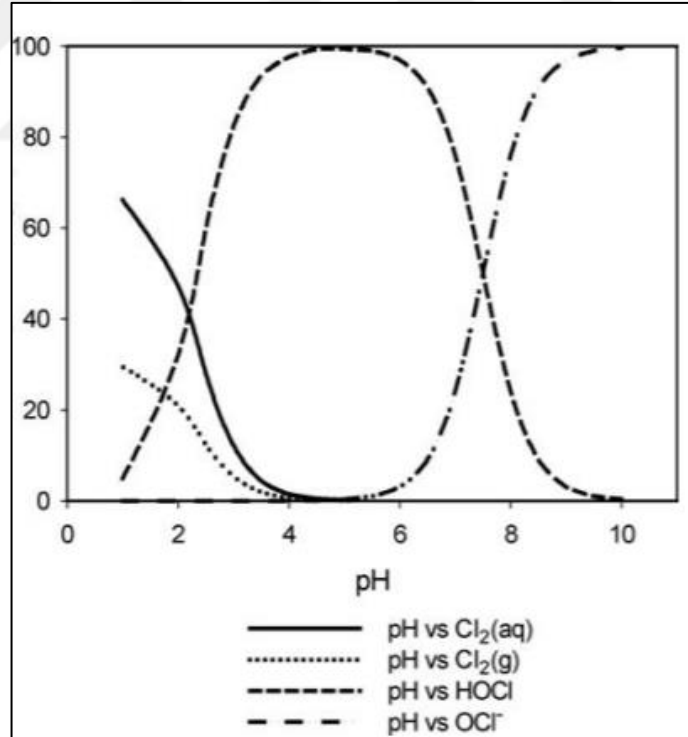
gelen ani artıştır. Bu noktalarda Mart ayında elektriksel iletkenlik değerlerinde meydana gelen artışın sebebi deneysel hata olabileceği gibi, Mart ayında hava sıcaklığının düşmesiyle beraber tüketimin azalmasıyla borularda debinin düşmesi ve suda bulunan serbest klorun borularda yoğun bir korozyona sebep olmasıyla (Han vd., 2017) açıklanabilir. Isparta içme suyu dağıtım hattından 1 ve 5 numaralı örnekleme noktaları arasından alınan numunelerden hesaplanan değişkenlik katsayıları 2015 ve 2016 yıllarında sırasıyla %0,69-8,22 ve %0,55-1,75 aralığında hesaplanmıştır. Genel olarak incelendiğinde alınan numunelerin iletkenlik değerlerinin 350-400  $\mu\text{S}/\text{cm}$  civarında olduğu ve değişkenlik katsayılarının düşük olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.1. Isparta içme suyu ve kaynak numunelerinin iletkenlik değerleri

Hidrojen iyonlarının aktivitesinin logaritmik ölçekte gösterimi pH değeri olarak ifade edilmektedir (Al-mutaz, 2014). Suyun pH değeri çözülmüş maddelerin türleşmesini kontrol etmektedir. Bu sebeple dezenfeksiyon işleminde suyun pH değerinin büyük önemi vardır. Klor suya eklendiğinde hipoklorit ( $\text{OCl}^-$ ) ve hipokloröz asit ( $\text{HOCl}$ ) formları arasında sudaki hidrojen iyonu konsantrasyonunun (pH) kontrol ettiği Denklem 1'de görülen tersinir türleşme (Şekil 4.2) gerçekleşir. Hipokloröz asit ve su molekülleri arasında pH'ya bağımlı

olarak gerçekleşen reaksiyon sonucu hidronyum ( $H_3O^+$ ) iyonu ve hipoklorit konsantrasyonu artar. Denklem 1 sadeleştirilerek Denklem 2 elde edilir. Bu reaksiyonun asidite sabiti ( $pK_a$ ) 7.6'dır. pH 7.6'da hipokloröz asit ve hipoklorit molar konsantrasyonları eşittir ancak pH 7.6'nın üzerine çıktığında reaksiyon sağa doğru gerçekleşir ve zayıf dezenfektan olan hipoklorit iyonu konsantrasyonu artar. Suyun pH değeri 7'nin altına indiğinde su korozyon özelliği gösterir ve dağıtım hattı ve dış minesini gibi yerlerde minerallerin çözünmesine sebep olarak sağlık problemlerine yol açabilir. Bu sebeplerden dolayı içme suyunun pH değerinin kontrol altında tutulması önem arz etmektedir.



Şekil 4.2. pH'ya bağlı klor türleşme grafiği (molar % vs. pH)

Isparta içme suyu şebekesinden alınan numunelerin pH değerleri Şekil 4.3'de görülmektedir. 2015 yılında kaynak suyunun pH değeri ortalama  $8,3 \pm 0,09$  civarında iken 2016 yılında artış göstererek  $8,6 \pm 0,40$  civarına yükselmiştir. Bu

durumun nedeni 2016 yılında Isparta şehrine verilen içme suyunun Eğirdir Gölü kaynak suyundan Darı Deresi kaynak suyuna değişmesiyle açıklanabilir. Kaynak suyu örneklerinin pH'sının değişkenlik katsayısı değerlerinin 2015 ve 2016 yıllarında sırasıyla %1,02 ve %4,70 olduğu görülmektedir. Değişkenlik katsayısı değerlerinin düşük olmasından yola çıkarak 2015 ve 2016 yıllarında alınan örnek gruplarının kendi içerisinde değişkenlik göstermediği söylenebilir. Dağıtım hattında numune alma noktalarında elde edilen pH değerleri 2015 ve 2016 yılında dağıtım hattı boyunca aynı seviyelerde kaldığı gözlenmiştir. Isparta içme suyu dağıtım hattında ortalama 8,3 civarında olan pH değerlerinin 2015 ve 2016 yıllarında hesaplanan değişkenlik katsayıları sırasıyla %0,80-3,66 ve %1,40-8,97 aralığındadır. Dağıtım hatları boyunca suyun pH değeri Langlier Doygunluk İndeksi (LSI) ile kontrol edilen bir durumdur. LSI kalsiyum karbonatın denge halindeyken pH'nın etkisini göstermektedir. LSI değeri ölçülen pH değeriyle hipotetik pH değeri arasındaki fark ile Denklem 4.3'e göre hesaplanabilmektedir. Denklem 4.3'te kullanılan hipotetik pH değeri Denklem 4.4'e göre hesaplanmaktadır. LSI değeri toplam çözünmüş katı (TDS), su sıcaklığı, kalsiyum sertliği ve alkaliniteye bağlıdır.

$$LSI = pH - pH_s \quad (4.3)$$

$$pH_s = A + B - \log[Ca^{2+}] - \log[Alk] \quad (4.4)$$

$$A = 2,6 - 0,025T \quad (4.5)$$

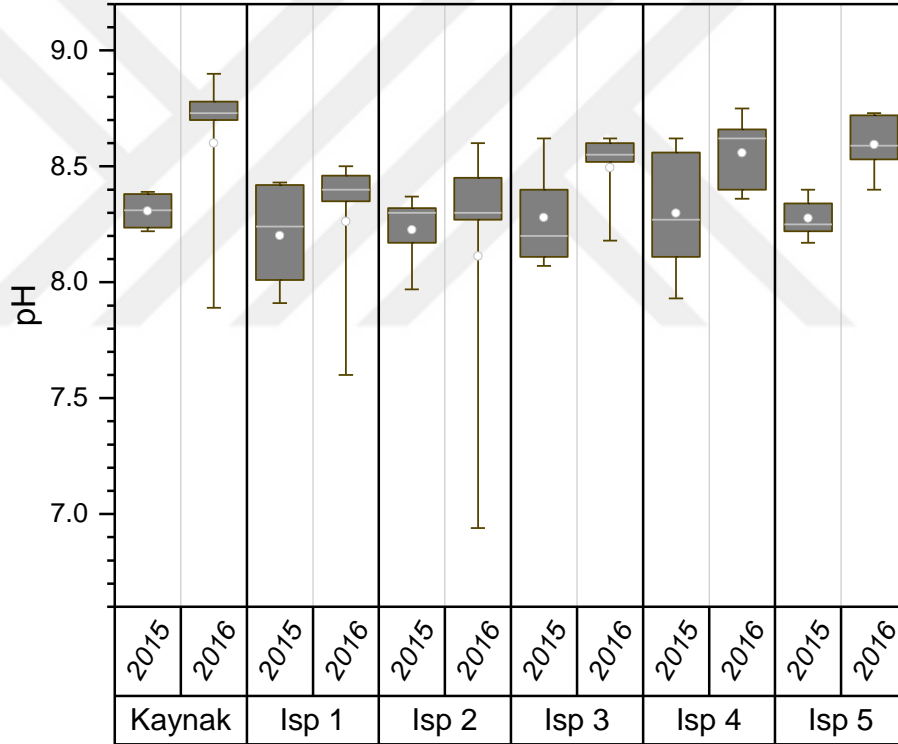
$$B = 9,7172 + 5,08 \times 10^{-4}TDS - 3,3 \times 10^{-7}TDS^2 \quad (4.6)$$

$Ca^{2+}$ , kalsiyum sertliği (mg/L); Alk, toplam alkalinite (mg/L); T, sıcaklık (°C); TDS, toplam çözünmüş katı (mg/L).

LSI değeri 0'a eşit olduğunda kalsiyum karbonat su içinde çözünmeye ya a presipitasyona uğramaz, denge halindedir. LSI değeri 0'dan büyük olduğunda (aşırı doygunluk) kalsiyum karbonat presipitasyona uğrayarak boru hatlarında çökeltiye yada taşlaşmaya uğramaktadır. LSI değeri 0'dan küçük olduğunda

(doymamışlık) kalsiyum karbonat suda çözünme eğilimindedir. Bu durum suyun agresifliği ve korozyonuyla da ifade edilmektedir (Al-Mutaz vd., 2014). LSI değerini kontrol eden parametreler olan pH, sertlik, alkalinite ve TDS'in bir ifadesi olan iletkenlik değerlerinin hat boyunca benzer değerlerde tespit edilmesi suda kalsiyum karbonatın denge halinde olduğunu göstermektedir.

HNM oluşumunda pH'nın da etkisi vardır. Yüksek pH değerleri klorlama ve ozonlama+klorlama yöntemlerinde HNM oluşumunu artırırken, kloraminleme esnasında HNM oluşumu üzerine pH'nın etkisinin olmadığı bilinmektedir (Hong et al., 2015). Dezenfeksiyonun etkinliği ve yan ürünlerin oluşumunun sınırlandırılması için içme sularında pH'nın kontrolü önem arz etmektedir.



Şekil 4.3. Isparta içme suyu ve kaynak numunelerinin pH değerleri

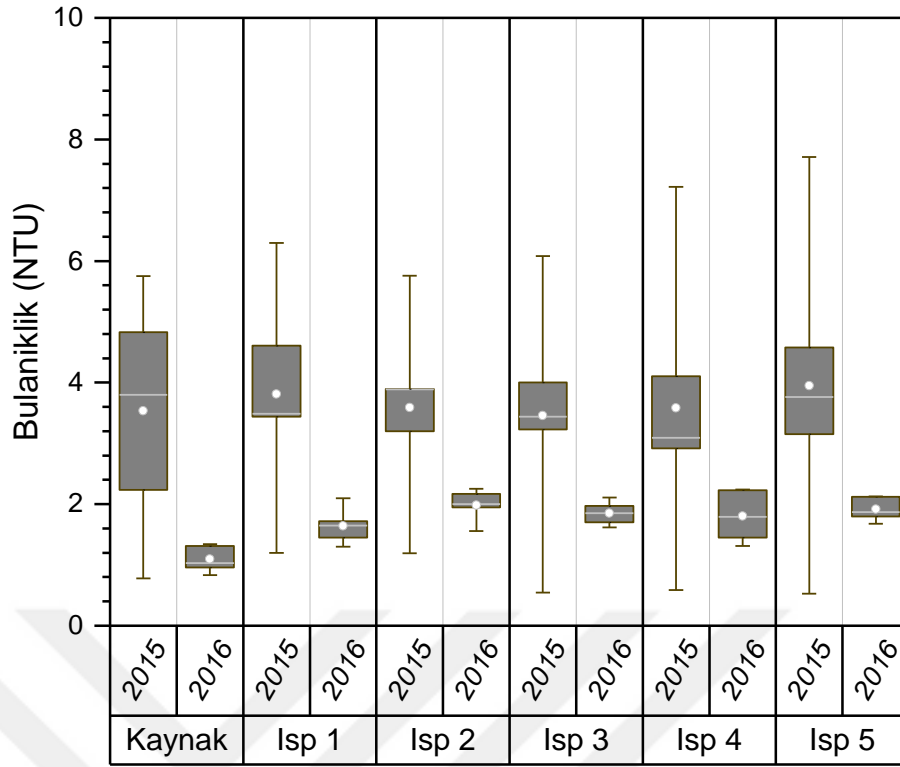
Bulanıklık; kil, silt, plankton ve diğer mikroskobik organizmalar gibi askıda bulunan maddelerin varlığının sebep olduğu suyun ışık geçirgenliğiyle ilgili bir parametredir. Bulanıklık, düşük seviyelerde enstrümental olarak belirlenirken yüksek seviyelerde gözle de tayin edilebilmektedir. Bulanıklık seviyesi 5 Nephelometrik bulanıklık birimi (NTU) olduğunda gözle hafif bir sis halinde gözlenirken 60 NTU üzerinde suda karşıyı görmek mümkün olmamaktadır.

Kristal berraklığında suların bulanıklık seviyesi genellikle 1 NTU'nun altındadır. EPA'nın Ulusal İçme Suları Yönetmeliğinde kesinleştirilmiş bir sınır değeri olmamasına karşın kullanılan arıtma yöntemine göre bazı sınırlamalar getirilmiştir. Koagülasyon-flokülasyon ve filtrasyon aşamalarından oluşan direkt filtrasyon olarak adlandırılan arıtma sistemleri çıkışında suyun bulanıklık değeri 1 NTU olarak sınırlandırılmasının yanı sıra herhangi bir ayda alınan numunelerin 95. yüzde birlik kısmında bulanıklık seviyesinin 0,3 NTU'yu geçmemesi gerektiği belirtilmiştir. Klasik veya direkt filtrasyon harici arıtma prosesleri kullanılan sistemler için eyalet limitleri geçerli olmakla beraber bu limitler 5 NTU ile sınırlandırılmıştır (EPA NPDWR). Türkiye mevzuatlarında bulunan İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik'te (2013) bulanıklık sınırları tüketicilerce kabul edilebilir ve herhangi bir anormal değişimin olmaması şeklinde yorumlanmasına karşın, kaynak olarak yüzeysel suyun arıtılması durumunda, arıtılmış suda bulanıklığın 1 NTU değerini aşmamasına dikkat edilmesi gerektiği not düşülmüştür.

Bulanıklık parametresi için kesin sınırlar bulunamamakla beraber içme suyu kalitesinin sürdürülebilirliği için dikkat edilmesi gerekmektedir. İçme sularında istenmeyen koku ve tat oluşumunun bulanıklıkla ilişkili olduğu 1970'lerden beri bilinmektedir (McCabe vd. 1970). Bulanıklık, nütrientlerin taşınmasına neden olarak dağıtım hatlarında mikrobiyal büyümeye sebep olmaktadır (Geldreich vd., 1972; Geldreich vd., 1978). LeChevallier ve arkadaşlarının (1981) bulanıklığın klorlama etkinliği üzerine yaptıkları çalışmada yüksek bulanıklığa (13 NTU) sahip suda koliform bakterilerin %20'si dezenfekte edilebilirken aynı koşullarda düşük bulanıklığa sahip suda yapılan klorlama sonucunda koliform bakteriye rastlanmamıştır. Taramalı elektron mikroskopuyla (SEM) yaptıkları inceleme sonucunda bazı bakterilerin bulanıklığa sebep olan partiküller içinde gömülü olduğu ve/veya bakterilerin yüzeylerinin amorf maddelerle kaplandığı ve klordan etkilenmediği görülmüştür (LeChevallier vd., 1981). Aynı çalışmada klor ihtiyacı ve bulanıklık arasında pozitif bir korelasyon bulunmuş ve bunun sebebinin bulanıklık ile TOK arasındaki ilişkiyle beraber TOK konsantrasyonunun klor ihtiyacını etkilediği tespit edilmiştir.

Isparta kaynak ve içme suyu dağıtım hattı numunelerinden alınan örneklerde yapılan analizlerin sonuçları Şekil 4.4'te görülmektedir. 2015 yılında alınan numunelerde bulanıklık değerlerinin 2016 yılına göre yüksek olduğu görülmektedir. 2015 yılında kaynak suyundan alınan numunelerin bulanıklığı  $3,53 \pm 2,05$  NTU iken 2016 yılında kaynak suyunun bulanıklığı  $1,09 \pm 0,22$  NTU seviyelerine inmiştir. Bu durumun sebebinin 2015 yılında ağırlıklı olarak Eğirdir Gölü kullanılırken 2016 yılında kaynak suyu olarak Darı Deresi kullanılmıştır. Eğirdir Gölü büyük yüzey alanı ve çevre havzasında gerçekleştirilen yoğun tarım sebebiyle dış etkenlere açıktır. Tarım arazilerinden sürekli olarak nütrient ve pestisit-herbisit gibi kimyasallara maruz kalan Eğirdir Gölü gelecekte içme suyu kaynağı özelliğini kaybetme tehlikesindedir. 2015 yılı kaynak suyu olan Eğirdir Gölü'nde Ocak ve Nisan ayları arası yağışın da etkisiyle yüzeysel akışla beraber Eğirdir Gölü'ne karışan doğal ve antropojenik kirleticiler bulanıklığın artmasına sebep olmuştur. Darı Deresi'nin tarım arazilerine izole yapısı ve yüzeysel akışa geçen kirleticilere küçük bir alandan maruz kalması nedeniyle daha kararlı bir yapı gözlenmektedir. Kaynak suyundan 2015 ve 2016 yıllarında zamansal hesaplanan değişkenlik katsayısı değerleri sırasıyla %58,16 ve %20,38'dir. Isparta içme suyu dağıtım hattından elde edilen bulanıklık değerleri Ocak, Şubat, Mart, Nisan ve Mayıs aylarında 2015 yılında sırasıyla ortalama  $3,53 \pm 0,31$ ,  $3,19 \pm 0,19$ ,  $6,61 \pm 0,82$ ,  $4,24 \pm 0,33$  ve  $0,81 \pm 0,35$  NTU olarak belirlenirken 2016 yılında sırasıyla  $1,84 \pm 0,83$ ,  $1,68 \pm 0,25$ ,  $1,84 \pm 0,18$ ,  $1,77 \pm 0,34$  ve  $2,07 \pm 0,20$  NTU olarak belirlenmiştir. Isparta içme suyu dağıtım hattında 2015 ve 2016 yıllarında mekânsal örnekler üzerinden hesaplanan değişkenlik katsayısı değerleri sırasıyla %5,84-43,37 ve %9,68-21,59 aralığındadır. Dağıtım hattı örneklerinde; 2015 yılında mayıs (%43,37), 2016 yılında ocak (%21,59) ve nisan (%18,94) aylarında hesaplanan değişkenlik katsayısı değerlerinin diğer aylara göre nispeten yüksek olduğu belirlenmiştir.





Şekil 4.4. Isparta içme suyu ve kaynak numunelerinin bulanıklık değerleri

Yüksek konsantrasyonlarda kalsiyum ve magnezyum içeren sular genellikle sert sular olarak tanımlanır. Ancak alüminyum, baryum, stronsiyum, demir, çinko ve mangan gibi iki ve çok değerlikli katyonlar da sertliğe sebep olabilir. Sodyum ve potasyum gibi tek değerlikli katyonlar sertliğe sebep olmazlar. İki değerlikli katyonlar anyonlarla beraber gelerek kararlı tuzlar oluşturma eğilimindedir. Bu tuzlarda bulunan anyonların türü sertlik kavramını ikiye ayırarak karbonat sertliği ve karbonat olmayan sertlik terimlerini oluşturmaktadır (Çizelge 4.1).

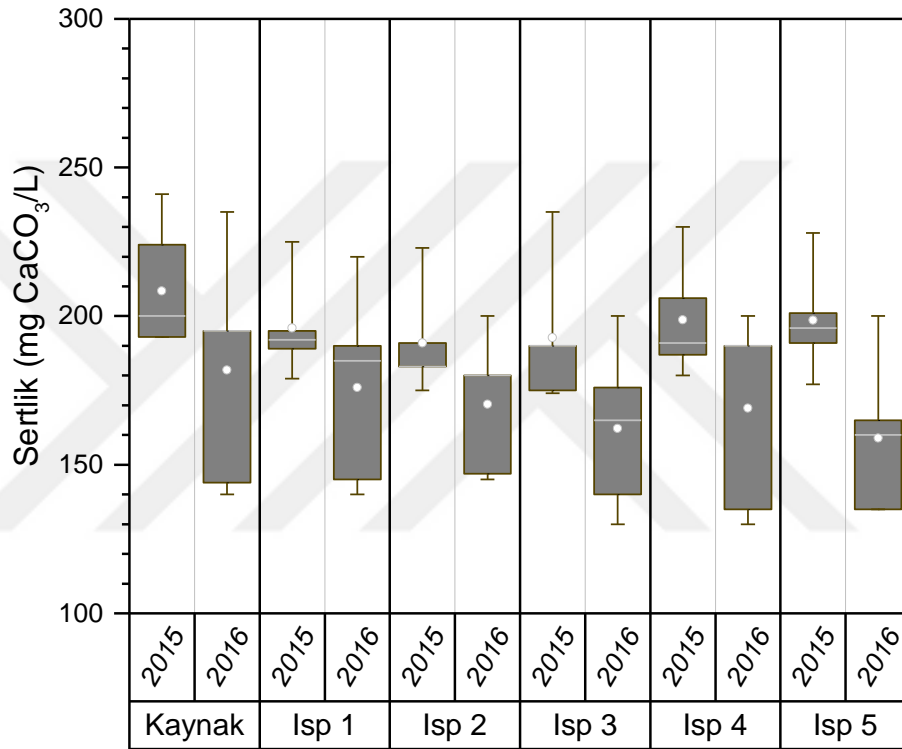
Çizelge 4.1. Karbonat ve Karbonat olmayan sertliğe sebep olan bileşikler

Karbonat Sertliği	Karbonat Olmayan Sertlik
Kalsiyum Karbonat ( $\text{CaCO}_3$ )	Kalsiyum Sülfat ( $\text{CaSO}_4$ )
Magnezyum Karbonat ( $\text{MgCO}_3$ )	Magnezyum sülfat ( $\text{MgSO}_4$ )
Kalsiyum bikarbonat ( $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ )	Kalsiyum klorür ( $\text{CaCl}_2$ )
Kalsiyum hidroksit ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ )	Magnezyum klorür ( $\text{MgCl}_2$ )
Magnezyum hidroksit ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ )	

Karbonat sertliği suyun kaynaması sonucu çökelti oluşturularak giderilebildiği için geçici sertlik olarak adlandırılmaktadır. Ancak karbonat olmayan sertlik suyun kaynamasıyla giderilemediği için kalıcı sertlik olarak adlandırılır. Sert suların tüketimi kardiyovasküler problemlere, diyabete, üreme bozukluklarına, sinir sistemi ve böbrek rahatsızlıklarına sebep olmaktadır (Sengupta, 2013). Sert sular böbrek taşı oluşumunda önemli bir rol oynamaktadır. Böbrek taşlarının  $\frac{3}{4}$ 'ten fazlasının kalsiyum tuzlarından oluştuğu ve bu kalsiyum tuzlarının büyük bir kısmının kalsiyum okzalat ve az bir kısmının kalsiyum fosfat olduğu belirlenmiştir (Sengupta, 2013). Sert suların sağlık sorunlarına sebep olmasının yanı sıra sabun tüketimini arttırması, dağıtım hattında kireçlenmeye (scaling) sebep olarak boru çapının azalması ve borularda tıkanmaya sebep olması, ısıtıldığında çökelti oluşturarak yüzeye kaplandığı için ısı değiştiricilerin veriminin düşmesi gibi sorunlara da sebep olmaktadır. Ancak yumuşak sular da korozif etki gösterdiği için metal yüzeylerin ve boruların aşınması sonucu içme suyunda bakır ve çinko gibi metallerin konsantrasyonunun artmasına sebep olmaktadır (Sengupta, 2013). Sertlik parametresiyle ilgili Türkiye mevzuatlarında bir sınırlama getirilmezken, USEPA toplam çözünmüş katı madde parametresi altında 500 mg/L ile sınırlandırmıştır. WHO'nün yayınladığı rehberde içme sularının sertliğinin 10-500 mg CaCO<sub>3</sub>/L aralığında sertliğe sahip olduğu, yumuşak ve sert içme sularına sahip bölgelerde günlük magnezyum tüketiminin sırasıyla ortalama 2,3 ve 52,1 mg/L olduğu bildirilmiştir (WHO, 1996).

2015 ve 2016 yıllarında alınan kaynak suyu numunelerinin sertlik değerleri sırasıyla ortalama 208,5±22,65 mg CaCO<sub>3</sub>/L ve 181,8±39,86 mg CaCO<sub>3</sub>/L'dir. Kaynak suyu numunelerinden zamansal alınan örneklerde sertlik parametresinin değişkenlik katsayısının 2015 ve 2016 yılı için sırasıyla %10,86 ve %21,92 gibi düşük değerlerde olması alınan numunelerin 2015 ve 2016 yıllarında kendi alt grupları içerisinde sertlik değerlerinin yakın olduğunu belirtmektedir. Türkiye'nin en büyük karst sistemi olan Toros Karst Sistemi'nin üzerinde bulunan Isparta'da Eğirdir Gölü plüviyal dönemlerde oluşmuştur (Kazancı, 1993; Günay, 2010). 2007 yılında Eğirdir'e yakın olan Yenişarbademli'nin kuzeyinde bulunan Anamas Dağı karst kaynaklarında

yapılan bir çalışmada alınan numunelerin sertlik değerlerinin karstik yapı nedeniyle oldukça yüksek değerlerde olduğu belirlenmiştir (Davraz ve Şener, 2007). Bu çalışmada incelenen bölgede su akıntısı Beyşehir Gölü'nü beslese de yakın bölge olması nedeniyle Eğirdir Gölü'ne karstik akıntı gözlenmektedir. Zira aynı çalışma grubunun 2014 yılında Eğirdir Gölü'nün su bütçesiyle ilgili yaptıkları çalışmada (Davraz vd., 2014), Eğirdir Gölü'ne yüksek miktarlarda karstik akıntının olduğunda bahsedilmiştir.

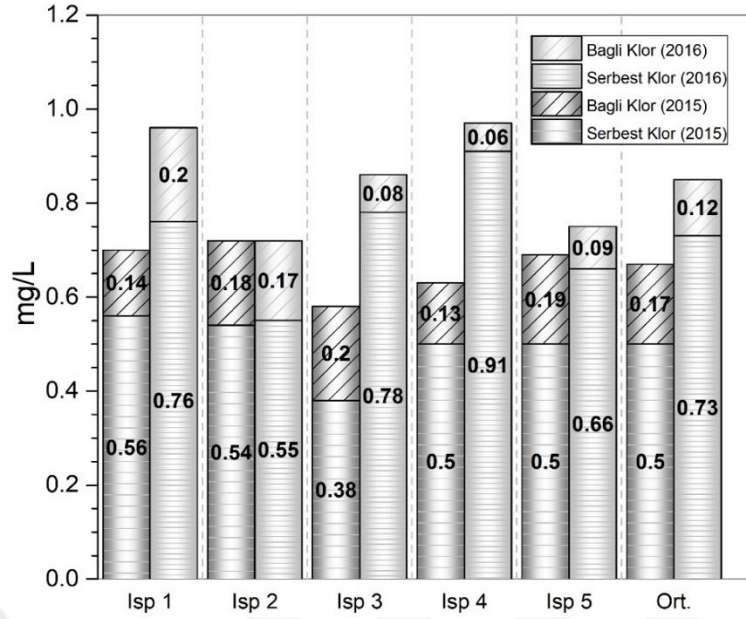


Şekil 4.5. Isparta içme suyu ve kaynak numunelerinin sertlik değerleri

2016 yılında kaynak suyunda sertlik değerlerinin 2015 yılına göre azalması kaynak suyunun değişiminden kaynaklanmıştır. Sıvı ve granüler klor eklendiğinde meydana gelen geçici pH artışı kalsiyum karbonat çökmesine ve dolayısıyla dağıtım hattında efektif boru çapının azalmasına neden olabilir (Duggirala, 2005). 2015 Ocak ve 2016 Mart aylarında kaynak suyunda sertlik değerlerinin diğer aylara göre yüksek olduğu görülmüştür. Bu durum; meydana gelen yoğun yağışların karstik yapıları aşındırarak, alt ve üst akıntılarla kaynak suyuna karışmasıyla açıklanabilir. Isparta içme suyu arıtma tesisinde iyon değişimi ve kireç-soda yumuşatma üniteleri gibi sertlik giderimi için kullanılan

bir sistemin olmaması sebebiyle kaynak suyu ve dağıtım hattı suyundan elde edilen sertlik değerleri arasında benzerlik olduğu belirlenmiştir. Dağıtım hattından mekânsal alınan numunelerden hesaplanan değişkenlik katsayısı değerleri 2015 ve 2016 yılları için sırasıyla %1,29-3,87 ve %3,54-8,36 aralığında olduğu görülmektedir. Dağıtım hattı boyunca alınan numuneler üzerinden hesaplanan değişkenlik katsayılarının düşük değerlerde olması suyun sertlik değerlerinin dağıtım hattı boyunca değişmediğini ifade etmektedir.

Klor; içme suyu dağıtım hattında mikrobiyal kirlenmenin önlenmesi için küresel çapta en sık kullanılan dezenfektandır (Monteiro vd., 2014). Türkiye’de dezenfeksiyon işlemi Orman ve Su İşleri Bakanlığı’nın 2015 yılında yayınladığı *Dezenfeksiyon Teknik Tebliği* ile kontrol edilmektedir. Dezenfeksiyon Teknik Tebliğine göre serbest klor konsantrasyonu 0,2-0,5 mg/L aralığında olmalıdır. Aynı tebliğin EK-2’sinde belirtildiği üzere dezenfeksiyon yönteminin klor gazı olması durumunda pH değeri 8’in altında olmalıdır. Bu durum daha önce de açıklandığı üzere yüksek pH değerlerinde klorlu maddelerin türleşmesinden ötürü dezenfeksiyon etkinliği kaybının önlenmesinin amaçlanmasıyla açıklanabilmektedir. Şekil 4.6’da görüldüğü üzere 2015 yılında belirlenen serbest klor konsantrasyonları 2016 yılında elde edilen değerlerden daha düşüktür. Bu durumun sebebinin 2016 yılında kaynak suyu değişimiyle beraber klorlama ünitesinin optimizasyonunun yapılmamasından ötürü olduğu düşünülmektedir.

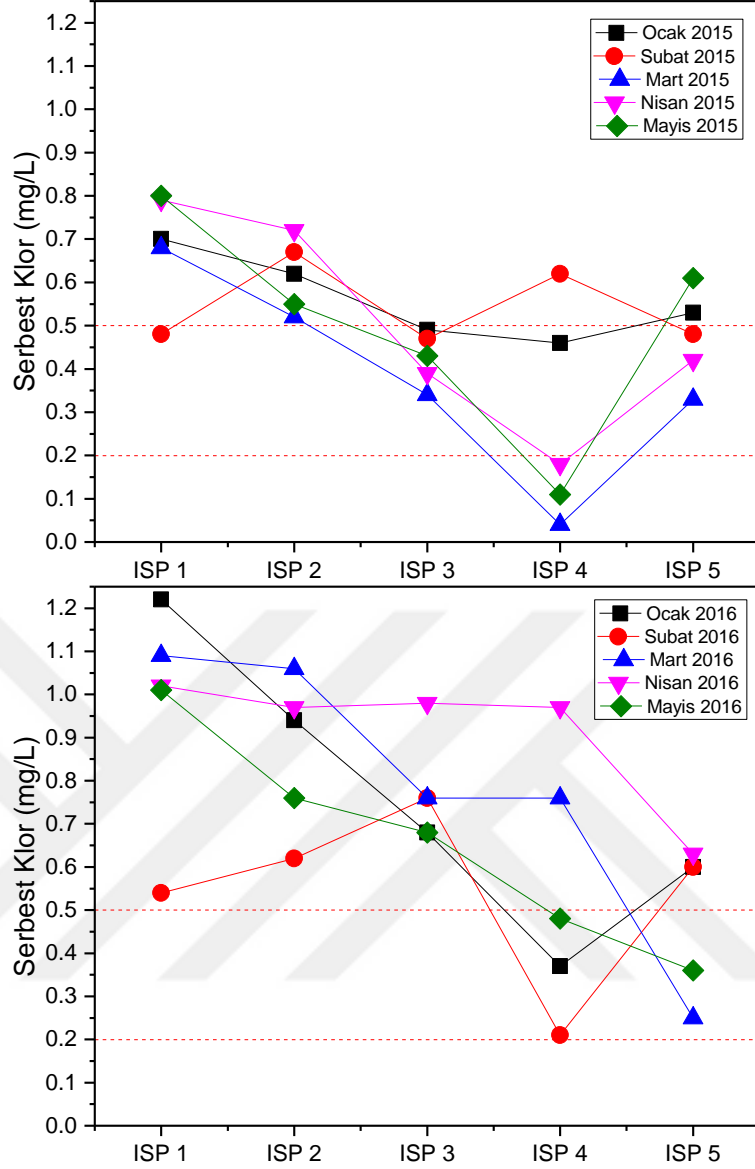


Şekil 4.6. Isparta içme suyu numunelerinin serbest ve bağlı klor konsantrasyonları

İçme suyu dağıtım hatlarının serbest klor konsantrasyonu sürekli azalma eğilimindedir. İçme suyu dağıtım hattında serbest klor konsantrasyonu genellikle birinci mertebeden reaksiyona göre azaldığı kabul görse de son zamanlarda ikinci mertebeden reaksiyon modelleri de yayınlanmıştır (Hallam, West, Forster, Powell, & Spencer, 2002; Monteiro et al., 2014). İçme suyu dağıtım hattında klor konsantrasyonunun azalmasını etkileyen faktörler; borulama malzemesi ve boru çapı, klor dozajı, korozyon, biyofilm oluşumu ve mikrobiyal kirlenmelerden biri veya birkaçı olabilmektedir (Hallam et al., 2002). Şekil 4.7 (a) ve (b)'de görüldüğü üzere Isparta içme suyu dağıtım hattında arıtma tesisinden uzaklaştıkça klor konsantrasyonu beklendiği gibi genellikle azalmaktadır. 2015 yılında Isparta 4 noktasından Mart-Mayıs ayları arasında alınan 3 numunenin serbest klor konsantrasyonunun limit değer olan 0,2 mg/L'nin altında olduğu görülmektedir. Dezenfeksiyon Teknik Tebliği'nde salgın olan veya salgın olması muhtemel dönemlerde serbest klor konsantrasyonunun 1 mg/L'ye çıkarılabileceği belirtilmektedir. 2015 yılında alınan numunelerin yarısının 0,5-1,0 mg/L aralığında olduğu tespit edilmiş iken 2016 yılında alınan dört numunenin 1,0 mg/L sınır değerinin üzerinde de olduğu görülmüştür. Aynı zamanda 2016 yılında alınan numunelerin %80'inin serbest klor konsantrasyonu 0,5 mg/L'den yüksek çıkmıştır. Yüksek

konsantrasyonlar elde edilmesinin sebebinin içme suyu dağıtım hattında ara klorlama yapılmadığı için şebekenin en uç noktasında yeterli serbest klor konsantrasyonu bulunması amacıyla ihtiyaç fazlası dozlama yapılması olduğu düşünülmektedir. Nispeten kararsız yapıda olan serbest klor parametresinin 2015 ve 2016 yıllarında mekânsal hesaplanan değişkenlik katsayısı değerleri sırasıyla %15,45-45,75 ve %15,67-38,52 aralığındadır. Dezenfeksiyon yan ürünleri oluşumunun azaltılması ve klor sarfiyatından dolayı oluşacak maliyetin düşürülmesi için dağıtım hattının tamamında serbest klor konsantrasyonunun 0,2-0,5 mg/L sınır değerleri arasında tutulması ve bu değerlerin uç noktalarda sağlanabilmesi amacıyla dağıtım hattı üzerinde ara klorlama yapılmasının faydalı olacağı düşünülmektedir.





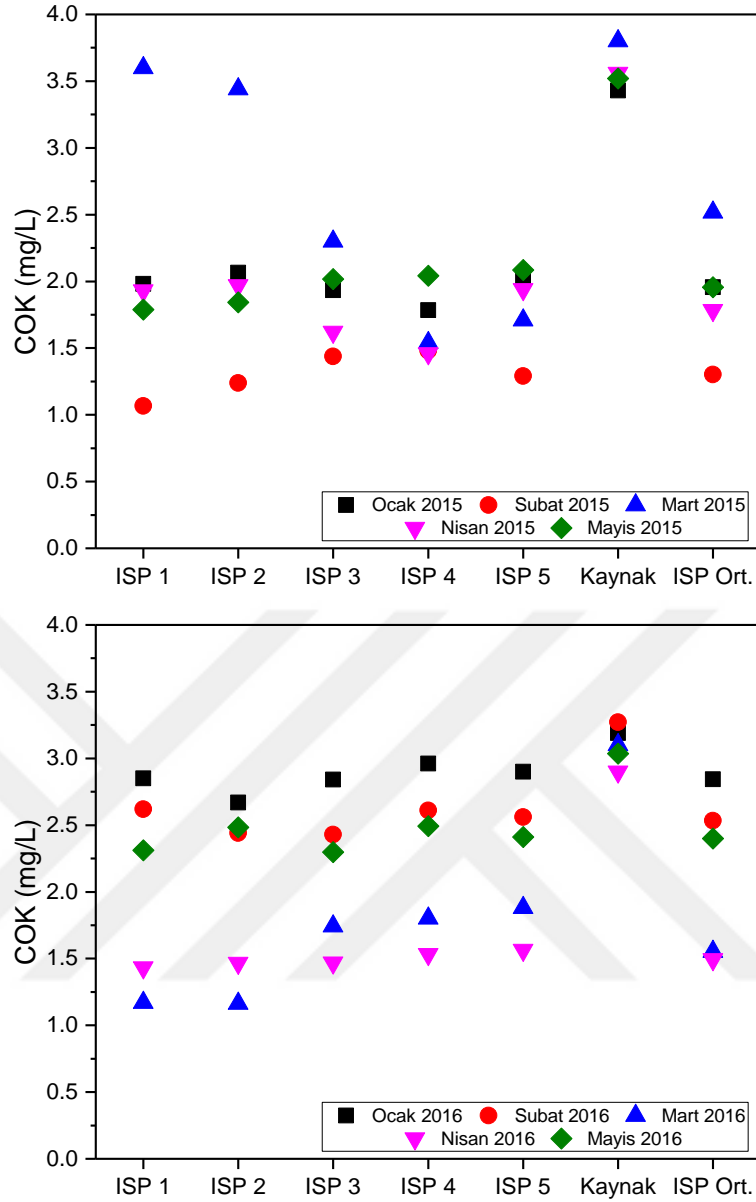
Şekil 4.7. Isparta içme suyu numunelerinin serbest klor konsantrasyonları: (a) 2015, (b) 2016

Yüzeysel sularda nispeten daha yüksek konsantrasyonlarda bulunan çözünmüş organik madde (DOM), iklim ve mevsimsel değişimlerden etkilenmektedir. Yağışlı dönemlerde yüzeysel akışla beraber sürüklenen maddelerin su kaynağına birikmesi sonucu konsantrasyonlarda artış gözlenirse de toprağın üst katmanında yeterli organik madde bulunmaması halinde yağışlarla beraber meydana gelecek seyrelmenin etkisiyle su kaynağında doğal organik madde konsantrasyonunun azalması da görülebilir (Awad et al., 2017). Çözünmüş organik karbon (ÇOK), DOM tayininde önemli bir parametredir. 2015 ve 2016 yıllarında alınan numunelerde yapılan ÇOK analizlerinin sonuçları Şekil 4.8 (a)

ve (b)'de görülmektedir. 2015 yılında içme suyu kaynağından alınan numunelerde ÇOK konsantrasyonunun 3,4-3,8 mg/L civarında olduğu görülmektedir. 2015 yılında ÇOK konsantrasyonları en yüksek mart ayında elde edilmiştir. Yoğun yağışlar ile yüksek bölgelerde eriyen karla beraber meydana gelen yüzeysel akışının organik maddeleri içme suyu kaynağına taşınması mart ayında gözlenen yüksek konsantrasyonları açıklamaktadır. Bununla beraber, şubat ayında kaynak numunesinde ÇOK analizi yapılamamasına rağmen en düşük ÇOK konsantrasyonları içme suyu dağıtım hattı numunelerinde elde edilmiştir. 2015 yılında içme suyu dağıtım hattı numunelerinde belirlenen ortalama ÇOK konsantrasyonları genellikle 1,5 ile 2 mg/L aralığındadır.

2016 yılında kaynak suyu numunelerinden elde edilen ÇOK değerleri 2015 yılında elde edilen değerlerden ortalama 0,5 mg/L daha düşük seviyelerde 3 mg/L civarındadır. Bu durumun sebebi daha önce de belirtildiği üzere kaynak kuyu değişimidir. 2015 yılında kullanılan içme suyu kaynağı olan Eğirdir Gölü yoğun zirai faaliyetlerin yapıldığı bir bölge olması ve çevresinde yerleşim yerlerinin bulunması nedeniyle doğrudan deşarj ve yağışlarla yüzeysel akışa geçen organik maddeler Eğirdir Gölü'nde birikime uğramaktadır. Doğada bulunan su kütlelerinin belli bir kirliliği özümleme kapasitesi bulursa da noktasal ve yayılı kaynaklardan gelen kirlilik yükü su kalitesini etkilemekte ve ileri seviyelerde karbon, azot ve fosfor kirlenmesinin olması durumunda ötrofikasyona sebep olmaktadır (Karaarslan, 2009).



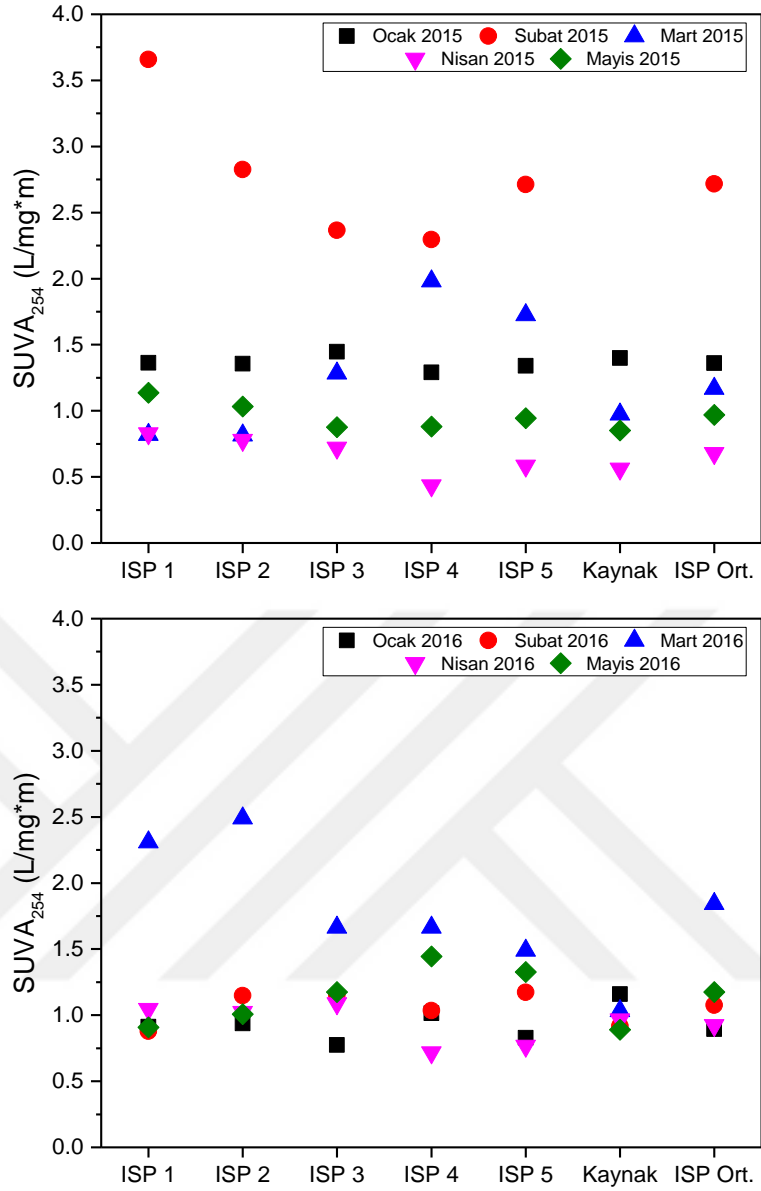


Şekil 4.8. Isparta içme suyu numunelerinin çözünmüş organik karbon konsantrasyonları: (a) 2015, (b) 2016

2015 yılında mart ayında yüksek ÇOK değerleri elde edilirken 2016 yılında ocak, şubat ve mayıs aylarında yüksek ÇOK değerleri elde edilmiştir. Kaynak suyunda ÇOK parametresinin değişkenlik katsayılarının 2015 ve 2016 yıllarında sırasıyla %4,42 ve %14,25 olduğu belirlenmiştir. 2016 yılında kaynak suyunda elde edilen ÇOK değerleri arasında bariz farklar bulunmamasına rağmen dağıtım hattından zamansal alınan numunelerde bariz farklar bulunmasının sebebinin içme suyu arıtma tesisinde meydana gelen dönemsel arıtma performansı kayıplarının olabileceği düşünülmektedir. İçme suyu dağıtım hattından mekânsal alınan numunelerin ÇOK değerlerinin 2015 ve 2016

yıllarında değişkenlik katsayılarının sırasıyla %4,90-34,06 ve %3,19-20,46 aralığında olduğu belirlenmiştir. Dağıtım hattında elde edilen ÇOK konsantrasyonları kaynak suyu ÇOK konsantrasyonlarından düşüktür. Dağıtım hattında elde edilen konsantrasyonların kaynak suyuna göre nispeten düşük çıkmasının sebebinin içme suyu arıtma tesisinde uygulanan koagülasyon-flokülasyon işleminin neden olduğu organik madde giderimi olduğu düşünülmektedir.

254 nm'de elde edilen spesifik ultraviyole absorbans değeri ( $SUVA_{254}$ ) suyun içeriğinde bulunan DOM'nin fraksiyonunun bir göstergesidir (Hong vd., 2015). Yapılan çalışmalar  $SUVA_{254}$  değeriyle, hümik ve fulvik asit gibi hidrofobik, aromatik ve yüksek moleküler ağırlıkta DOM fraksiyonuyla korelasyonun bulunduğunu göstermiştir (Ates vd., 2007). Organik maddenin 254 ve 280 nm arasında UV absorbansı, aromatik maddelerde bulunan doymamış çift bağların ve  $\pi$ - $\pi$  elektron etkileşimlerinin göstergesidir. İstiflenme adı verilen  $\pi$ - $\pi$  elektron etkileşimleri aromatik kısımlar içeren organik bileşikler arasında nonkovalent etkileşimlerdir. Klorün elektronlarca zengin kısmı ya da konjuge çift bağlar ile reaksiyonu nedeniyle klorlama sırasında bu kısımlar değişikliğe uğramakta veya bozunmaktadır (Ates vd., 2007). Klorla reaksiyona girebilecek aromatik maddelerin bir göstergesi olması nedeniyle  $SUVA_{254}$  parametresi DYÜ oluşum potansiyelinde bir fikir sahibi olunması bağlamında önemlidir. Ates vd. yaptıkları çalışmada (2007) 2-3 L/mg C\*m değerinin üzerini yüksek  $SUVA_{254}$  sular olarak adlandırmış ve bir sınır değer belirtmiştir. Bu sınır değeri göz önüne alındığında 2015 ve 2016 yıllarında kullanılan kaynak sularının düşük  $SUVA_{254}$  değerine sahip sular olarak adlandırılabilir. 2015 yılında şubat ayında alınan bütün numuneler ve 2016 yılında mart ayında Isparta 1 ve 2 noktasından alınan numuneler hariç olmak üzere kalan tüm numunelerin  $SUVA_{254}$  değerinin 2 L/mg C\*m değerinin altında olduğu Şekil 4.9 (a) ve (b)'de görülmektedir. Düşük  $SUVA_{254}$  değerine sahip bu tip sular hidrofilik karakterli ve aromatikliği az olan DOM içeren sular olarak adlandırılmaktadır (Ates vd., 2007). Bu tip hidrofilik DOM içeren suların, atıksular gibi hidrofobik DOM içeren sulara nazaran HNM oluşum potansiyelinin daha düşük olduğu bilinmektedir (Karanfil vd., 2011).



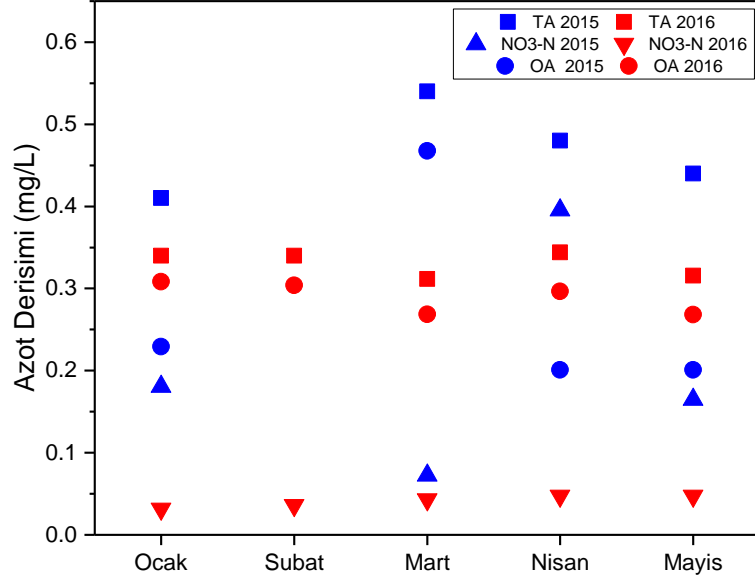
Şekil 4.9. Isparta içme suyu numunelerinin SUVA<sub>254</sub> konsantrasyonları: (a) 2015, (b) 2016

2015 ve 2016 yıllarında kaynaktan alınan zamansal örneklerden elde edilen değişkenlik katsayısı değerlerinin sırasıyla %36,73 ve %11,05 olduğu belirlenmiştir. Dağıtım hattında mekânsal örneklerde elde edilen değişkenlik katsayısı değerleri 2015 ve 2016 yılları için sırasıyla %3,76-40,32 ve %9,38-21,63 aralığındadır. Kaynak ve dağıtım hattı numunelerinin SUVA<sub>254</sub> değerleri benzemekle beraber, dağıtım hattında artan veya azalan bir trend gözlenmemiştir. Bu durumun sebebinin, düşük SUVA<sub>254</sub> değerine sahip Isparta içme sularının DYÜ oluşum potansiyelinin düşük olmasından kaynaklı olduğu düşünülmektedir. Zira, dağıtım hattında yapılan HNM analizlerinin sonuçları bu

durumu açıklamakla beraber; Isparta içme sularında THM, HAA, ve HAN gruplarının da incelendiği TÜBİTAK projesi çıktılarında düşük DYÜ konsantrasyonlarının gözlenmesi bu fikri desteklemektedir (Kaplan-Bekaroğlu vd., 2017).

2015 ve 2016 yılında kullanılan kaynak sularında bulunan toplam azot (TA), nitrat azotu (NO<sub>3</sub>-N) ve organik azot (OA) konsantrasyonları Şekil 4.10'de görülmektedir. Çalışma kapsamında, azotlu maddelerden nitrit (NO<sub>2</sub>) ve amonyak (NH<sub>3</sub>) analizi de yapılmasına rağmen numunelerin tümünde bu maddelerin konsantrasyonları metod deteksiyon limitinin (MDL<sub>NO2</sub>=0,01 mg/L ve MDL<sub>NH3</sub>=0,015 mg/L) altında kalmıştır. OA konsantrasyonunun hesabında inorganik azot olarak nitrat azotu hesaplanıp, TA konsantrasyonundan çıkarılmıştır. TA, NO<sub>3</sub>-N ve OA konsantrasyonları 2015 yılında sırasıyla ortalama 0,47±0,05, 0,20±0,12 ve 0,27±0,11 mg/L civarında tespit edilirken; 2016 yılında sırasıyla ortalama 0,33±0,01, 0,04±0,01 ve 0,29±0,02 mg/L civarında tespit edilmiştir (Şekil 4.10). 2015 yılında alınan kaynak sularında, TA, NO<sub>3</sub>-N ve OA için değişkenlik katsayısı değerleri sırasıyla %12,02, %74,28 ve %47,07 olarak belirlenirken 2016 yılında parametreler için belirlenen değişkenlik katsayısı değerleri %10,31, %17,11 ve %9,42'dir. 2015 yılında NO<sub>3</sub>-N ve OA parametreleri nispeten değişkenlik gösterse de 2016 yılında TA, NO<sub>3</sub>-N ve OA parametrelerinin nispeten kararlıdır.

Bitkilerin gelişim için önemli bir besin kaynağı olan azot yüksek miktarlarda bulunması durumunda su kaynakları için ciddi sorunlar teşkil eder. Bitkilerin gelişimini arttırdığı için zirai faaliyetlerde yoğun bir şekilde kullanılan azotlu gübreler, yüzeysel ve alt akımlarla beraber su kaynaklarına karışmaktadır. Su kaynaklarında artan azot konsantrasyonu alg ve sucul bitkilerin hızla çoğalmasına neden olarak kaynağın ötrofikasyona açık hale gelmesine sebep olmaktadır.

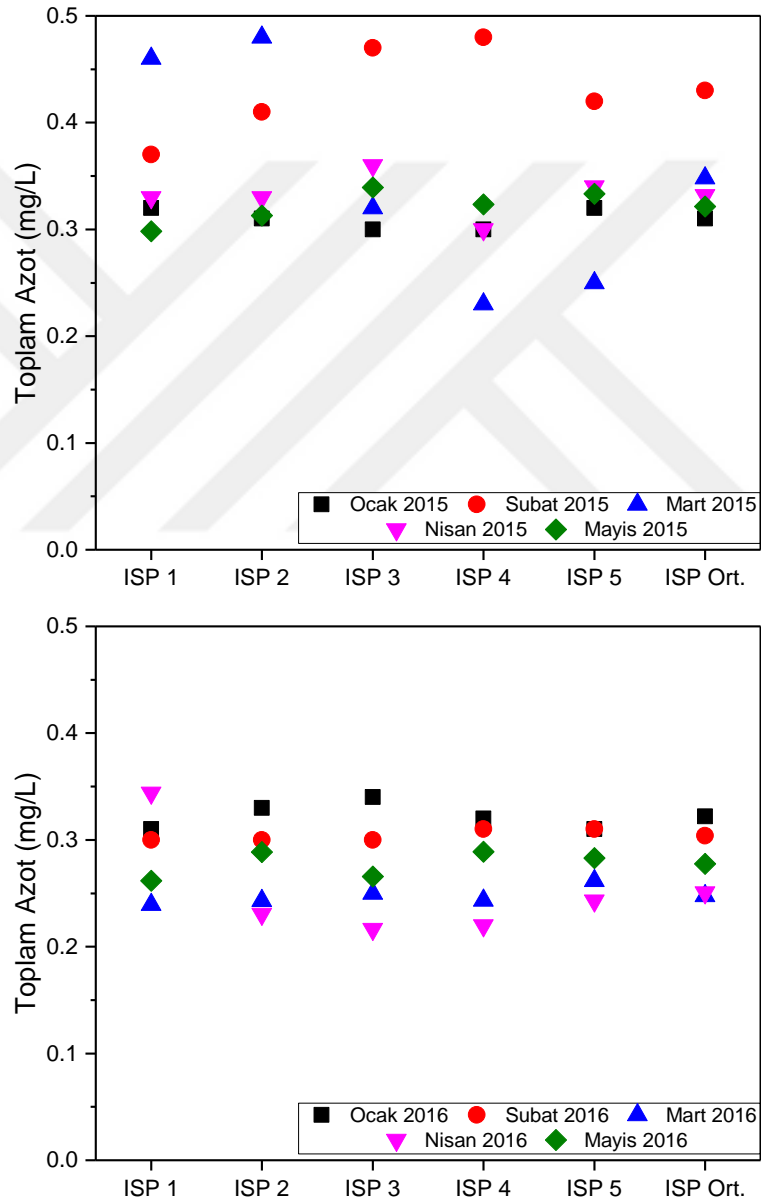


Şekil 4.10. Isparta içme suyu kaynağı numunelerinin toplam azot (TA), nitrat azotu (NO<sub>3</sub>-N) ve organik azot (OA) konsantrasyonları

Isparta içme suyu dağıtım hattı numunelerinden 2015 ve 2016 yılında alınan numunelerin TA konsantrasyonları Şekil 4.11 (a) ve (b)'de görülmektedir. 2015 yılında içme suyu dağıtım hattından ocak ve mayıs ayları arasında elde edilen ortalama TA konsantrasyonları ortalama 0,31-0,43 mg/L aralığındadır. Aynı örnekleme noktalarından 2016 yılında elde edilen TA konsantrasyonlarının ortalama 0,25-0,32 mg/L civarında olduğu belirlenmiştir. Dağıtım hattı boyunca elde edilen mekânsal TA konsantrasyonlarının değişiminde bariz bir trend gözlenmemiştir. TA parametresi için 2015 ve 2016 yıllarında dağıtım hattı örneklerinde belirlenen değişkenlik katsayısı değerleri sırasıyla %2,89-29,94 ve %1,61-18,98 aralığındadır.

Azotlu gübrelerden olan nitrat içerikli gübrelerin kullanımı ve atıksu deşarjıyla beraber gelen amonyak ve amonyumun oksijenli ortamda nitrifikasyonla nitrata yükseltgenmesi sonucu artan nitrat konsantrasyonları, bebeklerde mavi bebek hastalığına (*blue baby syndrome*) yol açmaktadır. Mavi bebek hastalığı, nitratın bağırsakta bulunan nitrat indirgeyen bakterilerle nitrite indirgenmesi sonucu oluşmaktadır. Nitrit, kan dolaşım sistemi tarafından absorblandığı zaman oksijen taşıma kapasitesi yüksek olan hemoglobini okside ederek methomoglobin oluşumuna neden olarak oksijen taşıma kapasitesini düşürür. Dokulara oksijen taşınamaması nedeniyle dudaklar ve cilt rengi maviye

dönmekte ve ileri seviyelerde oksijen eksikliği nedeniyle ölümler gerçekleşebilmektedir. Bebeklerde pH 5-7 civarında olan mide suyu nitrat indirgeyen bakterilere ince ve kalın bağırsakta yaşama şansı verirken, yetişkinlerde asidik olması (< pH 4) nedeniyle nitrat indirgeyen bakteriler yetişkinlerde kalın bağırsakta yaşama şansı bulabilmekte ve nitritin yetişkinlerde kan dolaşım sistemi tarafından absorplanması mümkün olmamaktadır (Smith, 2009).

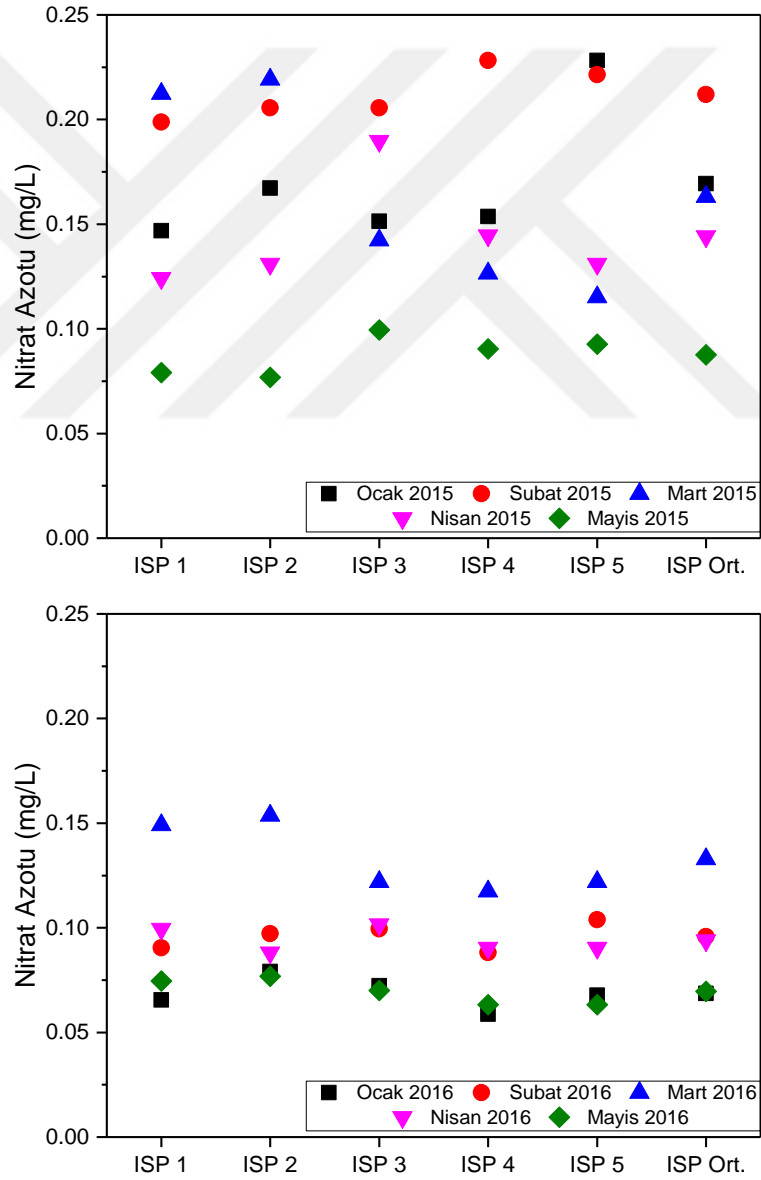


Şekil 4.11. Isparta içme suyu numunelerinin toplam azot konsantrasyonları: (a) 2015, (b) 2016.

2015 ve 2016 yıllarında Isparta içme suyu dağıtım hattından ocak ve mayıs ayları arasında elde edilen nitrat azotu ( $\text{NO}_3\text{-N}$ ) konsantrasyonları Şekil 4.12 (a) ve (b)'de görülmektedir. Örneklerde nitrit ve amonyak konsantrasyonları MDL altında kaldığı için inorganik azot olarak sadece nitrat azotu bulunmaktadır. 2015 yılında ocak ve mayıs ayları arasında Isparta içme suyu dağıtım hattından elde edilen  $\text{NO}_3\text{-N}$  konsantrasyonları ortalama 0,09-0,21 mg/L arasındadır. 2015 yılında değişkenlik katsayısı değerlerinin %5,20-26,91 aralığında olduğu belirlenmiştir. Mayıs ayında elde edilen nitrat azotu konsantrasyonları diğer aylara göre nispeten düşük seviyelerdedir. Bu duruma azalan yağışlarla beraber kaynak suyuna nitrat içeren maddelerin taşınımının azalmış olmasının sebep olduğu düşünülmektedir. 2016 yılında elde edilen  $\text{NO}_3\text{-N}$  konsantrasyonları 2015 yılına göre nispeten düşük seviyelerdedir. Daha önce de bahsedildiği üzere kaynak suyu değişiminden dolayı kullanılan kaynağa zirai etkenlerin 2015 yılına görece daha düşük olması bu duruma sebep olduğu düşünülmektedir. 2016 yılında ocak ve mayıs aylarında elde edilen  $\text{NO}_3\text{-N}$  konsantrasyonları ortalama 0,07-0,13 mg/L civarındadır. 2016 yılında alınan dağıtım hattı örneklerinin değişkenlik katsayısı değerlerinin %5,81-11,50 aralığında olduğu belirlenmiştir. Kaynak ve dağıtım hattında bulunan  $\text{NO}_3\text{-N}$  konsantrasyonları karşılaştırıldığında 2015 yılında kaynak ve dağıtım hattındaki konsantrasyonların benzer değerlerde olduğu görülürken 2016 yılında dağıtım hattında  $\text{NO}_3\text{-N}$  konsantrasyonları kaynak suyundaki konsantrasyonlarından daha yüksektir. 2016 yılında kaynak suyunda  $\text{NO}_3\text{-N}$  konsantrasyonlarının kaynak suyuna göre yüksek çıkmasının sebebinin bulunması muhtemel azotlu madde olan amonyumun içme suyu arıtma tesisinde havalandırma tankında oluşması muhtemel biyolojik nitrifikasyonun veya kırılma noktası klorlamasının (Phillip ve Diyamandoglu, 2000) sebep olduğu düşünülmektedir.

Yüzeysel sularda bulunan TOA'un küçük bir kısmını ÇOA oluşturur. Ancak A-DYÜ'lerin oluşumunun önlenmesi ve dezenfektan ihtiyacının azaltılması için dikkat edilmesi gereken önemli bir parametredir. A-DYÜ'lerin yönetmeliklerle düzenlenmiş THM gibi diğer DYÜ gruplarından çok daha mutajenik ve karsinogen olduğu toksisite testleriyle belirlenmiştir (Xu vd., 2011). Bu sebeplerden ötürü ÇOA konsantrasyonlarının kontrol altında tutulması

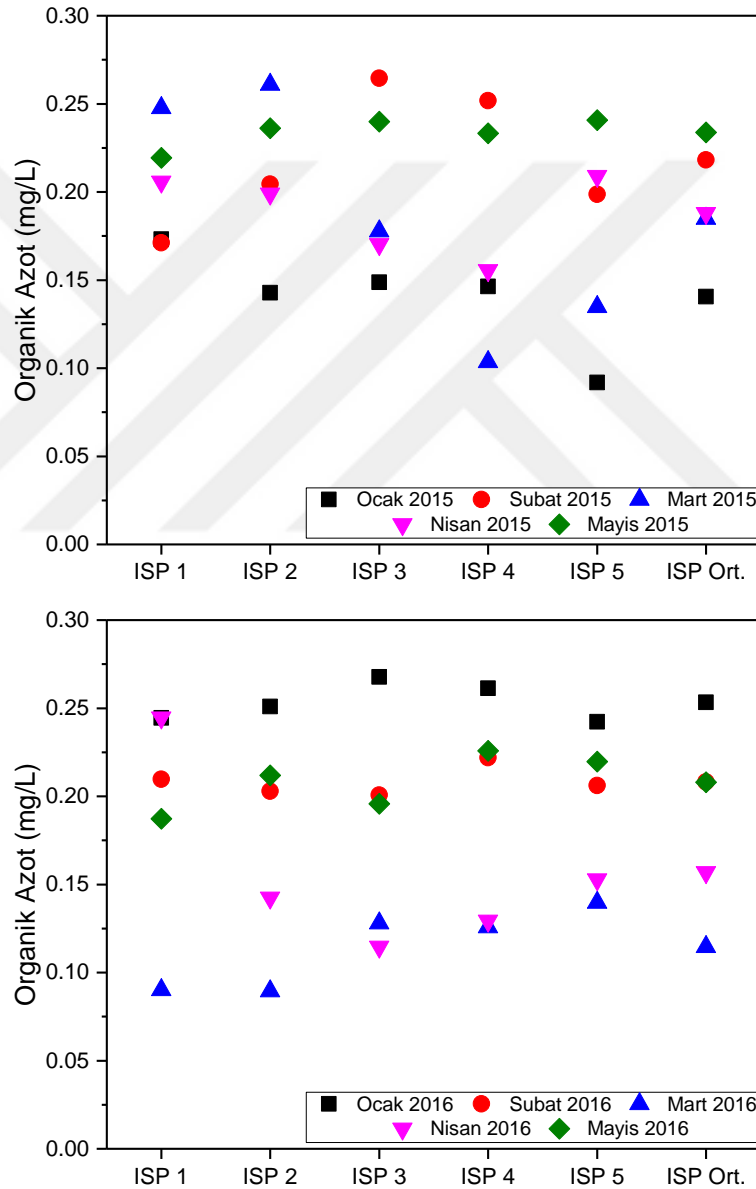
önemlidir. Azotça zengin, hidrofilik nötral ve hidrofilik bazık maddeler A-DYÜ oluşumunu arttırmaktadır (Bond vd., 2011). A-DYÜ oluşumunun kontrol altına alınması ve oluşum potansiyelinin belli sınırlar dahilinde tutulması için azotlu maddelerin konsantrasyonlarının izlenmesi ve etkin arıtma yöntemlerinin kullanılması elzemdir. Özellikle THM oluşumu arttıran organik maddelerin hidrofobik fraksiyonları koagülasyon ile giderilmeye elverişliken, hidrofilik fraksiyonların koagülasyonla giderimi sınırlıdır. ÇOA'un en önemli kaynakları zirai gübreler, atıksu deşarjı, ormanlarda bulunan yaprakların dökülmesiyle oluşan toprak üstü örtü tabakası ve alg oluşumudur.



Şekil 4.12. Isparta içme suyu numunelerinin nitrat azotu (NO<sub>3</sub>-N) konsantrasyonları: (a) 2015, (b) 2016.



Isparta içme suyu dağıtım hattında 2015 ve 2016 yıllarında elde edilen ÇOA konsantrasyonları Şekil 4.13 (a) ve (b)'de görülmektedir. ÇOA konsantrasyonları genellikle 0,10 ve 0,25 mg/L arasında değişmekle beraber dağıtım hattında mekânsal konsantrasyonlar 2015 yılında 2016 yılına göre nispeten daha değişkendir. 2015 ve 2016 yılında dağıtım hattı örneklerinde elde edilen mekânsal ÇOA değişkenlik katsayıları sırasıyla %3,31-33,25 ve %3,60-29,19 aralığındadır.



Şekil 4.13. Isparta içme suyu numunelerinin organik azot konsantrasyonları: (a) 2015, (b) 2016.

#### 4.2. Şebekedeki HNM Miktarları ve Oluşum Potansiyeli Testleri

2015 yılı için tüm şebeke numunelerinde HNM konsantrasyonları deteksiyon limitlerinin altında tespit edilmiştir. 2016 yılında ocak ve mayıs ayları arasında alınan aylık numunelerle Isparta içme suyu dağıtım hattında HNM konsantrasyonları incelenmiştir. Dezenfeksiyon yöntemi olarak klor kullanılması durumunda düşük oluşum potansiyeline sahip HNM türdeşlerinin konsantrasyonları çoğunlukla deteksiyon limitinin (0,5 µg/L) altında kalmıştır. Isparta 1 noktasından alınan örneklerde DBNM konsantrasyonu mart ve mayıs 2016 tarihlerinde sırasıyla 6,56 ve 6,57 µg/L olarak belirlenmiştir. İçme sularında en yaygın bulunan TCNM, dağıtım hattından alınan örneklerin hiçbirinde gözlenmemiştir.

Klor, ozon ve kloramin kullanılarak yapılan oluşum potansiyeli testleriyle Isparta kaynak suyunun HNM oluşum potansiyeli belirlenmiştir. 2015 yılında alınan örneklerde yapılan oluşum potansiyeli testinde sadece TCNM oluşumu tespit edilmiştir. Ocak ve mayıs ayları arasında alınan kaynak sularında ozonlama ile tespit edilen TCNM oluşumunun en düşük ve en yüksek sırasıyla 0,6 ve 1,0 µg/L seviyelerinde olduğu belirlenmiştir. HNM oluşumunu artırmasının beklenmesine karşın ozonlama müteakip klorlamanın HNM oluşumuna neden olmadığı tespit edilmiştir. Sadece kloramin ile yapılan oluşum potansiyeli testlerinde de HNM oluşumu gözlenmemiştir. En yüksek TCNM oluşumunun ozonlama testlerinde meydana geldiği belirlenmiştir. Ozonlama testleri sonucu oluşan TCNM konsantrasyonları en düşük ve en yüksek sırasıyla 1,7 ve 2,5 µg/L seviyelerindedir. Ozon ve kloramin ile yapılan oluşum testlerinde belirlenen TCNM konsantrasyonları en düşük ve en yüksek sırasıyla 0,9 ve 1,3 µg/L aralığındadır. Klorlama, ozonlama ve ozonlama müteakip kloraminleme ile yapılan oluşum potansiyeli testlerinde sırasıyla ortalama 0,76, 2,1, ve 1,14 µg/L civarında TCNM oluşmuştur. En yüksek TCNM konsantrasyonu mayıs ayında alınan kaynak suyunda ozonlama ile tespit edilmiştir (2,5 µg/L).

2016 yılında yapılan oluşum potansiyeli testleri kaynak suyunun değişimden dolayı bir önceki yıla nazaran farklılıklar göstermektedir. Sadece klor

kullanılarak yapılan oluşum potansiyeli testlerinin tümünde HNM türdeşlerinin oluşumuna rastlanmamıştır. Bu durum Isparta içme suyu dağıtım hattında HNM türdeşlerinin konsantrasyonlarının deteksiyon limitlerinin altında kalmasının nedenini açıklamaktadır. Kloramin kullanılarak yapılan oluşum potansiyeli testlerinde de HNM türlerinin oluşumuna rastlanmamıştır. HNM türlerinin oluşumunu ozonlama müteakip klorlamanın arttırdığı bilinmektedir. 2016 yılında mart, nisan ve mayıs aylarında alınan kaynak suyu örneklerinde ozon ve klor ile yapılan oluşum potansiyeli testlerinde TCNM oluşumu gözlenmiştir. 2016 yılı mart, nisan ve mayıs aylarında ozonlama müteakip klorlama ile elde edilen TCNM konsantrasyonları sırasıyla ortalama 4,89, 5,85 ve 5,50 µg/L'dir. İki tekrarlı yapılan HNM ekstraksiyonlarında elde edilen TCNM konsantrasyonlarının nispi yüzde farkı (relative percent difference) %5,09-6,14 gibi çok düşük değerlerdedir. Tekrarlı rnekler arasında nispi yüzde farkının bu denli düşük bulunması yapılan ekstraksiyonların tekrarlanabilirliğinin bir göstergesidir. Ozon ve klor ile yapılan oluşum potansiyeli testlerinde BDNM oluşumu yalnız Mayıs 2016'da alınan kaynak suyunda gözlenirken diğer örneklerde BDNM oluşumu gözlenmemiştir. Mayıs 2016 kaynak suyunda ozonlama müteakip klorlama sonucu 14,91 µg/L BDNM oluşumu gözlenmiştir. BDNM numunelerinde elde edilen nispi yüzde farkı %2,05 olarak belirlenmiştir.

Çizelge 4.2'de Eğirdir gölü için elde edilen 12 aylık HNMOP verilerini göstermektedir. HNM'lerde oldukça düşük değerlerdedir. Eğirdir için sadece kloropikrin oluşmuştur. Sadece Ozon ve kloramin ile dezenfeksiyon yapılması durumunda HNM oluşmamıştır. En yüksek HNMOP, ozon mtakip klorlama yapılması durumunda gözlenmiştir. En yüksek kloropikrin Temmuz ayında ölçülmüştür.

Sonuç olarak, bulunmasını beklemediğimiz BDNM ve DBNM bileşenlerinin bazı örneklerde ve oluşum potansiyeli testlerinde yüksek konsantrasyonda bulunması, kalibrasyon eğrisinin deteksiyon limitine yakın noktalarda lineerlikten sapmasına bağlanmaktadır. Bu sebepten dolayı, şebekelerde bulunan HNM türdeşlerinin analizi için deriştirme uygulanması ya da daha ileri bir analitik ölçüm cihazının kullanılması elzemdir.

Çizelge 4.2. Kasım 2014- Ekim 2015 döneminde farklı dezenfeksiyon senaryoları için Eğirdir (E) HNMOP değerleri

Noktalar	KASIM	ARALIK	OCAK	ŞUBAT	MART	NİSAN	MAYIS	HAZİRAN	TEMMUZ	AĞUSTOS	EYLÜL	EKİM
<b>E_KLOR</b>	0,7	0,6	0,7	1	0,6	0,8	0,7	0,8	1,1	0,7	0,6	0,7
<b>E_OZON+ KLOR</b>	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
<b>E_MONOKLORAMİN</b>	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
<b>E_OZON</b>	2,1	2,3	1,9	1,7	2,1	2,3	2,5	2,1	1,9	2,3	1,9	2
<b>E_OZON+MONOKLORAMİN</b>	1,1	1	1,2	1,3	0,9	1,2	1,1	1,3	1,4	1	0,9	0,8

## 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Isparta içme suyu kaynağı üzerinde yapılan HNM oluşum potansiyeli testleri ve içme suyu dağıtım hattı üzerinde yapılan izleme çalışmasıyla ülkemiz sınırları dahilinde bilinen kadarıyla ilk defa HNM'ler incelenmiştir. İçme suyu dağıtım hattından alınan örneklerde DBNM konsantrasyonu mart ve mayıs 2016 tarihlerinde sırasıyla 6,56 ve 6,57 µg/L olarak beklenenin üstünde bulunmuştur. Dağıtım hattında bulunması muhtemel diğer HNM türdeşlerinin deteksiyon limitlerinin altında kaldığı belirlenmiştir. HNM türdeşlerinin konsantrasyonlarının deteksiyon limitlerinin altında kalmasının iki nedeninin olduğu düşünülmektedir: (i) dezenfeksiyon yöntemi olarak kullanılan klorlamanın HNM oluşturma potansiyelinin düşük olması ve oluşması muhtemel konsantrasyonların deteksiyon limitinin altında kalması ve (ii) kaynak suyunun alg aktivitesi ve atıksu deşarjlarından nispeten az etkilenmesi sonucu öncül konsantrasyonlarının düşük olması. Çıkması daha muhtemel kloropikrin gibi HNM türdeşlerinin konsantrasyonlarının deteksiyon limitlerinin altında kalmasına rağmen DBNM'nin şebekede bulunması, kalibrasyon eğrisinin lineerlikten sapmasına bağlanmaktadır. Bu noktada, analitik kısıtlamalardan dolayı DBNM (aynı zamanda BDNM bileşeni de) bileşenin konsantrasyon verilerinin sağlıklı olmadığı ve analitik yöntem değiştirilerek deneylerin tekrarlanması gerektiği belirlenmiştir.

Oluşum potansiyeli testleriyle kaynak suyunun farklı dezenfeksiyon senaryolarında HNM oluşturma potansiyeli araştırılmıştır. Klorlama, kloraminleme ve ozonlama yöntemlerinin tek başına kullanılması sonucu HNM türdeşlerinin deteksiyon limitlerinin altında kaldığı belirlenmiştir. Ancak ozonlama müteakip klorlamanın 4,89-5,50 µg/L civarında kloropikrin oluşumuna neden olduğu belirlenmiştir. Bu bağlamda ozonlama müteakip klorlamanın HNM oluşumunu arttırması literatürle uyum sağlamaktadır. Ancak kaynak suyunun alg aktivitesi ve atıksu deşarjından nispeten etkilenmemiş olması nedeniyle öncül konsantrasyonlarının düşük kalmasından dolayı elde edilen HNM konsantrasyonları beklenenden daha düşük kalmıştır. Oluşum

potansiyeli testleriyle ozonlama müteakip klorlamanın HNM oluşumu açısından içme suyuna uygulanmasının uygun olmadığı belirlenmiştir.

Isparta içme suyu kaynağı ve içme suyu dağıtım hattı örnekleri üzerinde HNM konsantrasyonlarının incelenmesi ve oluşum potansiyelinin belirlenmesi hakkında yapılan bu tez çalışması ülkemiz sınırları içerisinde yapılan ilk çalışma olması sebebiyle ve uluslararası literatürde son zamanlarda çalışılan bir konu olması nedeniyle bazı metodolojik eksikliklerin bulunduğu düşünülmektedir. Yapıldığı düşünülen metodolojik eksiklikler ve ileride yapılması önerilen konular aşağıdaki gibi sıralanmıştır.

- Kaynak suyunda bulunan organik maddenin hidrofilik ve hidrofobik fraksiyonlarının tespit edilmesi, oluşum potansiyeli testleri için önem arz etmektedir.
- Kaynak suyunda klorofil (a, b ve c) konsantrasyonlarının tespiti üzerinde yapılacak çalışmalar, klorofilin A-DYÜ oluşumuyla ilişkisinin belirlenmesi açısından yapılmalıdır.
- pH'nın HNM oluşumu üzerinde etkileri konusunda yapılan çalışmaların yetersiz olması nedeniyle bu konuda kapsamlı bir çalışma yapılmalıdır.
- Çalışma kapsamında incelenen kaynak suyu uluslararası literatürde de karşılaştığı üzere yüzeysel sular sınıfındadır. Özellikle kanalizasyon hattının bulunmadığı bölgelerde ve zirai faaliyetlerin olduğu bölgelerde yeraltı sularına da azotlu maddelerin kontaminasyonu olabileceği için, bu tip sularda HNM oluşum potansiyeli testleri yapılmalıdır.
- Termodinamik aktivite sıcaklığa bağlı değiştiği için farklı sıcaklıklarda oluşum potansiyeli testleri yapılmalıdır.
- Örneklem zaman dilimi ocak ve mayıs ayları arasını kapsadığı için alg aktivitesinin daha yoğun olduğu yaz aylarında veri elde edilememiştir. Bu nedenle örneklem zaman dilimi uzatılarak 12 aylık periyotta örneklem yapılması mevsimsel etkenlerin belirlenmesi açısından önemlidir.

- Klorlu olanlara nazaran daha toksik olan bromlu HNM türdeşlerinin oluşumunun incelenmesi için deniz suyu girişiminden etkilenen içme suyu kaynaklarında oluşum potansiyeli testleri yapılmalıdır.
- Örnekler içinde türdeş konsantrasyonları düşük değerlerde bulunduğu için sıvı-sıvı ekstraksiyonu yerine katı faz ekstraksiyonu kullanılmasıyla örnekler değiştirilerek metod deteksiyon limitleri düşürülebilir.
- Gaz kromatografisi-kütle spektroskopisi cihazı seçilmiş iyon görüntüleme modunda kullanılarak deteksiyon limitleri düşürülebilir.
- Dağıtım hattı numunelerinde HNM türdeşleri tespit edilemediği için maruziyet seviyeleri belirlenememiştir. Yapılacak bir çalışmada en az 100 örneklem boyutu seçilerek anket çalışması yapılmalı ve halkın dağıtım hattından gelen suyu günlük aktivitelerinde ne ölçüde kullandığı belirlenmelidir. Anket sonuçlarına göre oral, dermal temas ve soluma yollarıyla maruziyet seviyeleri belirlenmelidir.
- HNM türdeşlerinin karsinojenik ve kronik toksik etkileri üzerinde yapılan çalışmaların sayısı artırılmalıdır.

## KAYNAKLAR

- Awad, J., van Leeuwen, J., Chow, C. W. K., Smernik, R. J., Anderson, S. J., & Cox, J. W., 2017. Seasonal variation in the nature of DOM in a river and drinking water reservoir of a closed catchment. *Environmental Pollution*, 220, 788–796.
- Backer, H., Hollowell, J., 2000. Use of iodine for water disinfection: iodine toxicity and maximum recommended dose. *Environ Health Perspect*, 108(8), 679-684.
- Becke, Ch., Maier, D., Sontheimer, H., 1984. Herkunft von Trichlornitormethan in Trinkwasser. *VomWasser* 62, 125–135.
- Bellar, T. A., Lichtenberg, J. J., and Kroner, R. C. 1974. The occurrence of organohalides in chlorinated drinking waters. *J. Am. Water Works Assoc.* 66: 703–6.
- Bieber, T.I., Trehy, M.L., 1983. Dihaloacetonitriles in chlorinated natural waters, in: R.L. Jolley, W.A. Brungs, J.A. Cotruvo, R.B. Cumming, J.S. Mattice, V.A. Jacobs (Eds.), *Water Chlorination: Environmental Impact and Health Effects*, vol. 4, Ann Arbor Science, Ann Arbor, MI,, s. 85–96
- Bull, R.J., Reckhow, D.A., Rotello, V., Bull, O.M., Kim, J., 2006. Use of Toxicological and Chemical Models to Prioritize DBP Research. *AWWA Research Foundation*, Denver, CO, USA
- Coleman, W.E., Lingg, R.D., Melton, R.G., Kopfler, F.C., 1976. The occurrence of volatile organics in five drinking water supplies using GC/MS. In: Keith, L.H. (Ed.), *Identification of Analysis of Organic Pollutants in Water*. Ann Arbor Science, Ann Arbor, MI, pp. 305–327.
- Croue', J.P., Violleau, D., Labouyrie, L., 2000. Disinfection by- product formation potentials of hydrophobic and hydrophilic natural organic matter fractions: a comparison between a low- and a high-humic water. *ACS Symposium Series 761*. In: Barrett, S.E., Krasner, S.W., Amy, G.L. (Eds.), *Natural Organic Matter and Disinfection By-products*. American Chemical Society, Washington, DC, pp. 139–153.
- Davraz, A., Şener, E., 2007. Anamasdağı ( Yenişarbademli Kuzeyi / Isparta ) Karst Kaynaklarının Hidrojeokimyasal Özellikleri. *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 1, 64–74.
- Davraz, A., Şener, E., Şener, Ş., Varol, S., 2014. Water Balance of the Eğirdir Lake and the Influence of Budget Components , *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 18(2), 27–36.



- Diehl, A.C., Speitel, G.E., Symons, J.M., Krasner, S.W., Hwang, S.J., Barrett, S.E., 2000. DBP formation during chloramination. *Journal-American Water Works Association*. 92 (6), 76-90.
- Dotson, Westerhoff, P., Krasner, S.W., 2009. Nitrogen enriched dissolved organic matter (DOM) isolates and their affinity to form emerging disinfection byproducts. *Water Science and Technology*. 60, 135-143.
- Duggirala, P. (2005). Formation of calcium carbonate scale and control strategies in continuous digesters. CD Del II Coloquio Internacional Sobre Celulosa [http://www.eucalyptus.com.br/icep02/prasad\\_duggirala.pdf](http://www.eucalyptus.com.br/icep02/prasad_duggirala.pdf) Erişim tarihi 12.05.2018.
- Ersan, M. S., Ladner, D. A., & Karan, T. (2016). The control of N - nitrosodimethylamine, Halonitromethane, and Trihalomethane precursors by Nanofiltration. *Water Research*, 105, 274–281.
- Geldreich, E. E., H. D. Nash, D. J. Reasoner, and R. H. Taylor. 1972. The necessity of controlling bacterial populations in potable waters: community water supply. *Journal-American Water Works Association*. 64:596-602.
- Geldreich, E. E., Allen, M. J., Taylor R. H., 1978. Interferences to coliform detection in potable water supplies, p. 13-20. In C. W. Hendricks (ed.), *Evaluation of the microbiology standards for drinking water*. U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C.
- Goslan, E.H., Krasner, S.W., Bower, M., Rocks, S.A., Holmes, P., Levy, L.S., Parsons, S.A., 2009. A comparison of disinfection by-products found in chlorinated and chloraminated drinking waters in Scotland. *Water Research*. 43, 4698-4706.
- Günay G., 2010. *Groundwater Hydrology of Springs:Chapter 10.6*, Elsevier publishing, 479-497s.
- Gustafson, H., Behrman, A.A., 1939. Determination of Total Dissolved Solids in Water by Electrical Conductivity, *Industrial and Engineering Chemistry*. 11, 355-357.
- Hallam, N. B., West, J. R., Forster, C. F., Powell, J. C., & Spencer, I., 2002. The decay of chlorine associated with the pipe wall in water distribution systems. *Water Research*, 36(14), 3479–3488.
- Hoigne, J., Bader, H., 1988. The formation of trichloronitromethane (chloropicrin) and chloroform in a combined ozonation chlorination treatment of drinking water. *Water Research* 22 (3), 313–319.

- Hong, H.C., Xiong, Y.J., Ruan, M.Y., Liao, F.L., Lin, H.J., Liang, Y., 2013. Factors affecting THMs, HAAs and HNMs formation of Jin Lan Reservoir water exposed to chlorine and monochloramine. *Science of the Total Environment*. 444, 196-204.
- Joo, S.H., Mitch, W.A., 2007. Nitrile, aldehyde, and halonitroalkane formation during chlorination/chloramination of primary amines. *Environmental Science and Technology*. 41 (4), 1288-1296
- Kaplan-Bekaroğlu S.S, 2017. İçme Suyu Kaynaklarında ve Şebekelerde Azot Bazlı Dezenfeksiyon Yan rnlerinin ve öncüllerinin Mevsimsel Değişiminin İncelenmesi, TÜBİTAK Projesi, ÇAYDAG, Proje No: 113Y416, 2014-2017, (Proje yürütücüsü).
- Karaarslan, Y., 2009. Mogan glnn kirletici özümleme kapasitesinin model ile değerlendirilmesi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. 235 syf.
- Kazancı, N., 1993. Eğirdir gölü çanağının oluşum zamanına iliŐkin bir gözlem. *Jeoloji Mühendisliği*. 42, 50-51.
- Kitis, M., Karanfil, T., Wigton, A., Kilduff, J.E., 2002. Probing reactivity of dissolved organic matter for disinfection by-product formation using XAD-8 resin adsorption and ultrafiltration fractionation. *Water Research*. 36(15), 3834-3848.
- Krasner, S.W., McGuire, M., Jacangelo, J., Patania, N., Reagan, K., Aeita, E., 1989. The occurrence of disinfection by-products in US drinking water. *Journal American Water Works Association*. 81(8), 41-53.
- Krasner, S.W., Scilimenti, M.J., Mitch, W.A., Westerhoff, P., Dotson, A.A., 2007. Wastewater and Algal Derived N-DBPs. AWWA, Denver, CO, USA. American Water Works Associati Annual Conference.
- Krasner, S.W., Weinberg, H.S., Richardson, S.D., Pastor, S.J., Chinn, R., Scilimenti, M.J., Onstad, G.D., Thruston Jr., A.D., 2006. Occurrence of a new generation of disinfection byproducts. *Environmental Science and Technology*. 40(23), 7175-7185.
- Lee W, Westerhoff P, Esparza-Soto M, 2006. Occurrence and removal of dissolved organic nitrogen in US water treatment plants. *Journal-American Water Works Association*. 98:102-10.
- Lee, W., Westerhoff, P., Croue', J.P., 2007. Dissolved organic nitrogen as a precursor for chloroform, dichloroacetonitrile, N-nitrosodimethylamine, and trichloro-nitromethane. *Environmental Science and Technology* 41 (15), 5485-5490.

- Leenheer, J.A., Dotson, A., Westerhoff, P., 2007. Dissolved organic nitrogen fractionation. *Annals of Environmental Science*. 1, 45-46.
- M. LeChevallier, T. Evans, R. Seidler, 1981. Effect of turbidity on chlorination efficiency and bacterial persistence in drinking water, *Applied and Environmental Microbiology*. 42, 159-167.
- McCabe, L. J., J. M. Symons, R. D. Lee, and G. C. Robeck., 1970. Survey of community water supply systems. *Journal-American Water Works Association*. 62:670-687.
- McCleskey, R.B., 2011. Electrical conductivity of electrolytes found in natural waters from (5 to 90) °C, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 56, 317-327.
- McGuire, M. J., McLain, J. L., and Obolensky, A., 2002. Information collection rule data analysis. Denver, CO: AWWA Research Foundation and American Water Works Association.
- Merlet, N., Thibaud, H., Dore, M., 1985. Chloropicrin formation during oxidative treatments in the preparation of drinking-water. *Science of the Total Environment* 47, 223-228.
- Mitch, W.A., Krasner, S.W., Westerhoff, P., Dotson, A., 2009. Occurrence and Formation of Nitrogenous Disinfection By-products. Water Research Foundation, Denver, CO, USA.
- Monteiro, L., Figueiredo, D., Dias, S., Freitas, R., Covas, D., Menaia, J., & Coelho, S. T., 2014. Modeling of chlorine decay in drinking water supply systems using EPANET MSX. *Procedia Engineering*, 70, 1192-1200.
- Phillip, N., & Diyamandoglu, V., 2000. Kinetics of Nitrate Formation in Breakpoint Chlorination. *Proceedings of the Water Environment Federation*, 2000(2), 145-152.
- Pietsch, J., Sacher, F., Schmidt, W., Brauch, H.J., 2001. Polar nitrogen compounds and their behaviour in the drinking water treatment process. *Water Research*. 35, 3537-3544.
- Plewa, M.J., Wagner, E.D., 2009. Mammalian Cell Cytotoxicity and Genotoxicity of Disinfection By-products. Water Research Foundation, Denver, CO, USA
- Plewa, M.J., Wagner, E.D., Jazwierska, P., Richardson, S.D., Chen, P.H., McKague, A.B., 2004. Halonitromethane drinking water disinfection byproducts: chemical characterization and mammalian cell cytotoxicity and genotoxicity. *Environmental Science and Technology* 38 (1), 62-68.

- Pocernich, M., Litke, D.W., 1997. Nutrient concentrations in wastewater treatment plant effluents, South Platte River Basin. *The Journal of the American Water Resources Association*. 33, 205-214.
- Reckhow, D.A., Singer, P.C., Malcolm, R.L., 1990. Chlorination of humic materials: byproduct formation and chemical interpretations. *Environmental Science and Technology* 24(11),1655-1664
- Reckhow, D.A. Linden, K.G., Kim, J., Shemer, H., Makdissy, G., 2010. Effect of UV treatment on DBP formation, *Journal-American Water Works Association*. 102, 100-113.
- Richardson, S.D., Thruston Jr., A.D., Caughran, T.V., Chen, P.H., Collette, T.W., Floyd, T.L., Schenk, K.M., Lykins Jr., B.W., Sun, G., Majetich, G., 1999. Identification of new ozone disinfection by-products in drinking water. *Environmental Science and Technology*. 33(19), 3368-3377
- Richardson, S.D., Thruston, A.D., Rav-Acha, C., Groisman, L., Popilevsky, I., Juraev, O., Glezer, V., McKague, A.B., Plewa, M.J., Wagner, E.D., 2003. Tribromopyrrole, brominated acids, and other disinfection byproducts produced by disinfection of drinking water rich in bromide. *Environmental Science and Technology*. 37 (17), 3782-3793.
- Rook, J.J., 1974. Formation of haloforms during chlorination of natural waters. *The journal of the Society for Water Treatment and Examination*. 23:234-243.
- Seidel, C.J., McGuire, M.J., Summers, R.S., Via, S., 2005. Have utilities switched to chloramines? *Journal-American Water Works Association*. 97, 87-97.
- Sengupta, P., 2013. Potential Health Impact of Hard Water. *International Journal of Preventive Medicine*, 4(8), 866-875.
- Shah, A.D., Dotson, A.D., Linden, K.G., Mitch, W.A., 2011. Impact of UV disinfection combined with chlorination/chloramination on the formation of halonitromethanes and haloacetonitriles in drinking water. *Environmental Science and Technology*. 45 (8), 3657-3664.
- Simpson, K.L., Hayes, K.P., 1998. Drinking water disinfection by-products: an Australian perspective. *Water Research*. 32,1522-1528.
- Smith, R. P., 2009. The blue baby syndromes. *American Scientist*, 97(2), 94-96.
- Stevens, A.A., Moore, L.A., Miltner, R.J., 1989. Formation and control of non-trihalomethane disinfection by-products. *Journal-American Water Works Association*. 81, 54-60.

- Symons, J.M., Krasner, S.W., Simms, L.A., Sclimenti, M., 1993. Measurement of THM and precursor concentrations revisited - the effect of bromide ion. *Journal-American Water Works Association*. 85, 51-62.
- Thibaud, H., Delaat, J., Dore, M., 1988. Effects of bromide concentration on the production of chloropicrin during chlorination of surface waters - formation of brominated trihalonitromethanes. *Water Research*. 22(3), 381-390.
- Weinberg, H.S., Krasner, S.W., Richardson, S.D., Thruston, A.D., 2002. The Occurrence of Disinfection By-products (DBPs) of Health Concern in Drinking Water: Results of a Nationwide DBP Occurrence Study. U.S. Environmental Protection Agency, National Exposure Research Laboratory, Athens, GA, USA.
- Westerhoff, P., Mash, H., 2002. Dissolved organic nitrogen in drinking water supplies: a review. *Journal of Water Supply: Research and Technology - AQUA*, 51, 415-448.
- WHO, 1996. Guidelines for drinking-water quality, 2nd ed. Vol. 2. Health criteria and other supporting information. World Health Organization, Geneva.
- Williams, D.T., LeBel, G.L., Benoit, F.M., 1995. A National Survey of Chlorinated Disinfection By-products in Canadian Drinking Water. Health Canada. Environmental Health Directorate, 54 s..
- Williams, D.T., LeBel, G.L., Benoit, F.M., 1997. Disinfection by-products in Canadian drinking water. *Chemosphere*, 34,299-316.
- Rook J.J., 1974. Formation of haloforms during chlorination of natural waters. *Society for Water Treatment and Examination*, 23:234-243.
- Bellar, T.A., Lichtenberg, J.J., Kroner, R.C., 1974. The occurrence of organohalides in chlorinated drinking waters. *Journal - American Water Works Association*. 66: 703-6.
- Krasner, S.W., McGuire, M., Jacangelo, J., Patania, N., Reagan, K., Aeita, E., 1989. The occurrence of disinfection by-products in US drinking water *Journal - American Water Works Association*. 81(8), 41-53.
- Krasner, S.W., Weinberg, H.S., Richardson, S.D., Pastor, S.J., Chinn, R., Sclimenti, M.J., Onstad, G.D., Thruston Jr., A.D., 2006. Occurrence of a new generation of disinfection byproducts. *Environmental Science and Technology*, 40 (23), 7175-7185.
- McGuire, M. J., McLain, J. L., Obolensky, A. 2002. Information collection rule data analysis. Denver, CO: AWWA Research Foundation and American Water Works Association.

- Weinberg, H.S., Krasner, S.W., Richardson, S.D., Thruston, A.D., 2002. The Occurrence of Disinfection By-products (DBPs) of Health Concern in Drinking Water: Results of a Nationwide DBP Occurrence Study. U.S. Environmental Protection Agency, National Exposure Research Laboratory, Athens, GA, USA.
- Mitch, W.A., Krasner, S.W., Westerhoff, P., Dotson, A., 2009. Occurrence and Formation of Nitrogenous Disinfection By-products. Water Research Foundation, Denver, CO, USA.
- Krasner, S.W., Scilimenti, M.J., Mitch, W.A., Westerhoff, P., Dotson, A.A., 2007. Wastewater and Algal Derived N-DBPs. AWWA, Denver, CO, USA. AWWA Annual Conference.
- Williams, D.T., LeBel, G.L., Benoit, F.M., 1995. A National Survey of Chlorinated Disinfection By-products in Canadian Drinking Water Canada, H.
- Williams, D.T., LeBel, G.L., Benoit, F.M., 1997. Disinfection by-products in Canadian drinking water. *Chemosphere* 34,299-316.
- Simpson, K.L., Hayes, K.P., 1998. Drinking water disinfection by-products: an Australian perspective. *Water Research*, 32, 1522-1528.
- Plewa, M.J., Wagner, E.D., 2009. Mammalian Cell Cytotoxicity and Genotoxicity of Disinfection By-products. Water Research Foundation, Denver, CO, USA.
- Richardson, S.D., Thruston, A.D., Caughran, T.V., Chen, P.H., Collette, T.W., Floyd, T.L., Schenck, K.M., Lykins, B.W., Sun, G., Majetich, G., 1999. Identification of new ozone disinfection byproducts in drinking water. *Environmental Science and Technology*, 33 (19), 3368-3377.
- Richardson, S.D., Thruston, A.D., Rav-Acha, C., Groisman, L., Popilevsky, I., Juraev, O., Glezer, V., McKague, A.B., Plewa, M.J., Wagner, E.D., 2003. Tribromopyrrole, brominated acids, and other disinfection byproducts produced by disinfection of drinking water rich in bromide. *Environmental Science and Technology*, 37 (17), 3782-3793.
- Seidel, C.J., McGuire, M.J., Summers, R.S., Via, S., 2005. Have utilities switched to chloramines? *Journal - American Water Works Association*, 97, 87-97.

## **ÖZGEÇMİŞ**

Adı Soyadı : Şebnem GENİŞOĞLU

Doğum Yeri ve Yılı : Çay, 1988

Medeni Hali : Evli

Yabancı Dili : İngilizce

E-posta : sebnemgenisoglu@gmail.com

## **Eğitim Durumu**

Lise : Kırıkkale Atatürk Anadolu Lisesi

Lisans : SDÜ, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği