İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÖNCÜ MADDE VARLIĞINDA N- NİTROSODİMETİLAMİN (NDMA) VE TRİHALOMETAN (THM) OLUŞUMLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tuğba ÖZŞENTÜRK

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Çevre Bilimleri ve Mühendisliği Yüksek Lisans Programı

EKİM 2012

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÖNCÜ MADDE VARLIĞINDA N-NİTROSODİMETİLAMİN (NDMA) VE TRİHALOMETAN (THM) OLUŞUMLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tuğba ÖZŞENTÜRK
501091777

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Çevre Bilimleri ve Mühendisliği Yüksek Lisans Programı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Melike GÜREL

Teslim Tarihi: 10 Eylül 2012

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 501091777 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Tuğba ÖZŞENTÜRK**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı **"ÖNCÜ MADDE VARLIĞINDA N- NİTROSODİMETİLAMİN (NDMA) VE TRİHALOMETAN (THM) OLUŞUMLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ"** başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı :	**Doç. Dr. Melike GÜREL** İstanbul Teknik Üniversitesi	.....
Jüri Üyeleri :	**Prof. Dr. İsmail TORÖZ** İstanbul Teknik Üniversitesi	.....
	Doç. Dr. Vedat UYAK İstanbul Üniversitesi	.....

Teslim Tarihi : **10 Eylül 2012**
Savunma Tarihi : **3 Ekim 2012**

Annem ve Babama,

ÖNSÖZ

Yüksek Lisans öğrenimim süresince değerli bilgi, tecrübe ve zamanını benimle paylaşarak bana yol gösteren değerli hocam Doç.Dr. Melike GÜREL'e en içten teşekkürlerimi bir borç bilirim. Ayrıca bu tez çalışmasının paralelinde yürütülen ve TÜBİTAK tarafından desteklenen kariyer projesinin yürütücüsü olan saygıdeğer hocam Doç.Dr. Elif PEHLİVANOĞLU MANTAŞ'a kişisel ve akademik anlamda tüm paylaşım ve yönlendirmeleri için çok teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarım sırasında gösterdikleri yardım, anlayış ve güleryüzden dolayı Araş. Gör. Dr. Egemen AYDIN, Araş. Gör. Emel TOPUZ, Araş. Gör. Dr. Esra ERDİM ve Yrd. Doç Dr. Esra ATEŞ GENCELİ'ye

Tez sürecimde fikirleri ve manevi desteği ile hem deneysel incelemelerin gerçekleştirilmesinde ve hem de değerlendirilmesindeki katkı ve desteğinden dolayı sevgili arkadaşım Araş. Gör. Nur Hanife ORAK'a

Tez ve öğrenim hayatımın tüm aşamalarında hiçbir türlü maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen, gösterdikleri anlayış ve yardımlarından dolayı annem Havva YILMAZ ve babam Sadettin YILMAZ'a

Tez çalışmamın başından sonuna kadar desteğini daima hissettiğim, gösterdiği sabır ve yardımlarından dolayı her zaman minnettar olacağım eşim Serdar ÖZŞENTÜRK'e kalpten teşekkürlerimi sunarım.

Bu projenin gerçekleştirilmesindeki desteklerinden dolayı İTÜ Bilimsel Araştırma Proje Birimi'ne ve TÜBİTAK'a (Proje No: 108Y311) teşekkür ederim.

Eylül 2012

Tuğba ÖZŞENTÜRK
Çevre Mühendisi

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ ..... **vii**
İÇİNDEKİLER ..... **ix**
KISALTMALAR ..... **xi**
ÇİZELGE LİSTESİ ..... **xiii**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **xv**
ÖZET ..... **xvii**
SUMMARY ..... **xxi**
1. GİRİŞ **1**
1.1 Çalışmanın Anlam ve Önemi 1
1.2 Amaç ve Kapsam 2
2. DEZENFEKSİYON, DEZENFEKSİYON YAN ÜRÜNLERİ VE DEZENFEKSİYONU ETKİLEYEN FAKTÖRLER **5**
2.1 Dezenfeksiyonun Önemi ve Dezenfeksiyon Metotları 5
2.2 Dezenfeksiyon Yan Ürünleri ve Oluşma Mekanizmaları 11
2.2.1 Dezenfeksiyon yan ürünleri 11
2.2.1.1 Klorlama sonucunda oluşan yan ürünler 14
2.2.1.2 Kloraminleme sonucunda oluşan dezenfeksiyon yan ürünleri 16
2.2.2 THM ve NDMA oluşma mekanizmaları 19
2.2.3 THM ve NDMA ile ilgili yapılan çalışmalar 22
2.3 Dezenfeksiyon Yan Ürün Oluşumuna Etki Eden Faktörler 25
2.3.1 Öncü maddeler 25
2.3.1.1 Doğal organik maddeler (DOM) 25
2.3.1.2 Spesifik öncü maddeler 29
2.3.2 Dezenfeksiyona yan ürünü oluşumuna etki eden diğer parametreler 33
2.3.2.1 pH 33
2.3.2.2 Cl_2/N oranı 34
2.3.2.3 Sıcaklık 34
3. BÜYÜKÇEKMECE GÖLÜ **39**
4. MATERYAL VE METOT **43**
4.1 Materyal 43
4.1.1 Numune alma ve saklama 43
4.2 Deneysel çalışmalar 43
4.2.1 Laboratuvar ölçekli çalışmalar 43
4.2.1.1 Klorlama metodu 44
4.2.1.2 Kloraminleme metodu 44
4.2.1.3 Kademeli kloraminleme metodu 44
4.2.2 Toplam THM analizi 47
4.2.3 Toplam THM oluşma potansiyeli analizi 48
4.2.4 NDMA analizi 50
4.2.5 NDMA oluşma potansiyeli analizi 53
4.2.6 Toplam Organik Karbon (TOK) analizi 53

4.2.7 Bakiye klor analizi 54
5. SONUÇLAR 55
5.1 Trihalometan (THM) Konsantrasyonları 57
5.2 NDMA Konsantrasyonları 62
5.3 Trihalometan Oluşturma Potansiyeli (THMOP) konsantrasyonları 65
5.4 NDMA Oluşturma Potansiyeli Konsantrasyonları 68
6. TARTIŞMA ve YORUM 73
KAYNAKLAR 77
ÖZGEÇMİŞ 85

KISALTMALAR

3-N,N-DAPSIS : N-Dodesil- N,N-dimetil-3-amonyo-1-propansülfonat tuzu
ADWG : Austrialian Drinking Water Guideline
BKC : Alkilbenzildimetil amonyumklorür/ Benzalkonyum Klorür
C-DYÜ : Karbon içeren dezenfeksiyon yan ürünleri
ÇOA : Çözünmüş Organik Azot
ÇOK : Çözünmüş Organik Karbon
Da : Dalton (atomik kütle birimi =1,660538782 x 10^{-27})
DMA : Dimetilamin
DOM : Doğal Organik Madde
DYÜ : Dezenfeksiyon Yan Ürünleri
FTIR : Fourier Transform Infrared
HAA : Haloasetikasit
HOBr : Hipobromöz asit
HOCl : Hipokloröz asit
İBB : İstanbul Büyükşehir Belediyesi
İÇDR : İstanbul İl-Çevre Durum Raporu
i-DYÜ : İyot içeren dezenfeksiyon yan ürünleri
İTASHY : İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkındaki Yönetmelik
NaOCl : Sodyum hipoklorit
NDMA : **N**-Nitrosodimetilamin
NDMAOP : **N**-Nitrosodimetilamin Oluşturma Potansiyeli
N-DYÜ : Azot içeren dezenfeksiyon yan ürünleri
NH_2Cl : Monokloramin
OCl^- : Hipoklorit iyonu
QAC : Quarternary Ammonium Compounds
SUVA : Spesifik Ultraviyole Absorbsiyonu
THM : Trihalometan
THM4 : Kloroform, bromodiklorometan, dibromoklorometan ve bromoform
THMOP : Trihalometan Oluşma Potansiyeli
TK : Toplam Karbon
TOBr : Toplam Organik Bromür
TOK : Toplam Organik Karbon
TOX : Toplam Organik Halojenler
TTHM : Toplam Trihalometanlar
UDMH : Unsymmetrical dimethyl hydrazine
USEPA : Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı
WHO : Dünya Sağlık Örgütü

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1: Klorun dünyada kullanımı ile ilgili tarihi gelişmeler (Oğur ve diğ., 2004) 6
Çizelge 2.2: Klorun sudaki çözünürlüğü (Randtke, 2005) 7
Çizelge 2.3: 25 °C'de klorun monokloramine % 99 dönüşümünün farklı pH'lardaki reaksiyon süresi (sn) (Randtke, 2005). 9
Çizelge 2.4: 5°C'de CT değerlerinin özeti (Clark ve diğ., 1993) 10
Çizelge 2.5: Dezenfekte edilen sularda bulunan önemli Dezenfeksiyon Yan Ürünleri (WHO, 2004) 12
Çizelge 2.6:Türkiye'de ve dünyada içme sularında bulunan DYÜ ile ilgi standart ve direktifler. 14
Çizelge 2.7: THM türlerinin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri (Url-4) 15
Çizelge 2.8: N-Nitrosodimetilamin (NDMA)'in özellikleri 18
Çizelge 2.9: Farklı 3-N,N-DAPSIS ve BKC konsantrasyonlarında farklı dezenfektanların oluşturduğu THM ve NDMA öncü madde konsantrasyonlar (Chang ve diğ., 2011a) 32
Çizelge 2.10: Farklı konsantrasyonlardaki öncü maddelerin NDMAOP % dönüşüm değerleri (Chang ve diğ., 2011a) 32

Çizelge 3.1: Büyükçekmece Gölü için Su Kalite Parametrelerinin Karşılaştırılması 41

Çizelge 4.1: Laboratuvar ölçekli çalışma planı 45
Çizelge 4.2: Agilent 6890N GC μECD Cihazı Çalışma Koşulları 48
Çizelge 4.3: UPLC için gradiyent programı 52
Çizelge 4.4: Kütle Spektroskopisi işletme koşulları 52
Çizelge 4.5: Shimadzu TOK-VCPH cihazı genel özellikleri 54

Çizelge 5.1: Büyükçekmece Gölü su kalitesi parametreleri 55

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: Trihalometan (THM) türleri molekül yapıları. 15
Şekil 2.2: Nitrosamin türlerinin molekül yapıları. 18
Şekil 2.3: NDMA oluşum mekanizması (Choi ve Valentine, 2002) 21
Şekil 2.4: Önerilen nitrosamin oluşum mekanizması (Mitch ve Sedlak, 2002) 22
Şekil 2.5: Doğal sulardaki DOM' ların dağılımı (Zularisam ve diğ., 2011) 27
Şekil 2.6: Benzalkonyum Klorür'ün Moleküler Yapısı 30
Şekil 2.7: 3-N,N-DAPSIS'in moleküler yapısı 31
Şekil 2.8: Su arıtımında kullanılan katyonik polimer türleri 36

Şekil 3.1: Büyükçekmece Gölü genel görünümü 39

Şekil 4.1: Deneysel çalışmanın şematik gösterimi 46
Şekil 4.2: Agilent 6890N GC μECD Cihazı 47
Şekil 4.3: TURBOVAP-II Enstrümanı 51
Şekil 4.4: LC-MS/MS enstrüman 53

Şekil 5.1: Göl, Göl+BKC ve Göl + 3-N,N-DAPSIS'in THMOP konsantrasyonları 56
Şekil 5.2: Numunelerdeki bromlu THM (B-THM) oranı 57
Şekil 5.3: Set-1'de kullanılan göl numunesinin farklı dezenfektan uygulanması sonucunda oluşan THM konsantrasyonları 58
Şekil 5.4: Set-2'de kullanılan göl numunesinin farklı dezenfektan uygulanması sonucunda oluşan THM konsantrasyonları 59
Şekil 5.5: Set-1'de kullanılan BKC eklenmiş göl numunesinin farklı dezenfektan uygulamaları sonucunda oluşan THM konsantrasyonu 59
Şekil 5.6: Set-2'de kullanılan BKC eklenmiş göl numunesinin farklı dezenfektan uygulamaları sonucunda oluşan THM konsantrasyonu 60
Şekil 5.7: Set-1'de kullanılan 3-N,N-DAPSIS eklenmiş göl numunesinin farklı dezenfektan uygulamaları sonucunda oluşan THM konsantrasyonu 61
Şekil 5.8: Set-2'de kullanılan 3-N,N-DAPSIS eklenmiş göl numunesinin farklı dezenfektan uygulamaları sonucunda oluşan THM konsantrasyonu 61
Şekil 5.9: Set 1'de kullanılan göl numunesinin farklı dezenfektan uygulamaları sonucunda oluşan NDMA konsantrasyonu 63
Şekil 5.10: Set-1'de kullanılan BKC eklenmiş göl numunesine farklı dezenfektan uygulamaları sonucunda oluşan NDMA konsantrasyonu 64
Şekil 5.11: Set-2'de kullanılan BKC eklenmiş göl numunesine farklı dezenfektan uygulamaları sonucunda oluşan NDMA konsantrasyonu 64
Şekil 5.12: Set 1'de 3-N,N-DAPSIS eklenmiş göl numunesine farklı dezenfektan uygulamaları sonucunda oluşan NDMA konsantrasyonu 65
Şekil 5.13: Göl numunesinin farklı dezenfektan uygulamaları sonucunda oluşan THMOP konsantrasyonu 66

Şekil 5.14: BKC eklenmiş göl numunesinin farklı dezenfektan uygulamaları sonucunda oluşan THMOP konsantrasyonu 67
Şekil 5.15: 3-N,N-DAPSIS eklenmiş göl numunesinin farklı dezenfektan uygulamaları sonucunda oluşan THMOP konsantrasyonu 67
Şekil 5.16: Set-1'de kullanılan göl numunesinin farklı dezenfektan uygulamaları sonucunda oluşan NDMAOP konsantrasyonu 69
Şekil 5.17: Set-2'de kullanılan göl numunesinin farklı dezenfektan uygulamaları sonucunda oluşan NDMAOP konsantrasyonu 69
Şekil 5.18: Set-1'de kullanılan BKC eklenmiş göl numunesine farklı dezenfektan uygulamaları sonucunda oluşan NDMAOP konsantrasyonu 70
Şekil 5.19: Set-2'de kullanılan BKC eklenmiş göl numunesine farklı dezenfektan uygulamaları sonucunda oluşan NDMAOP konsantrasyonu 70
Şekil 5.20: Set-1'de kullanılan 3-N,N-DAPSIS eklenmiş göl numunesine farklı dezenfektan uygulamaları sonucunda oluşan NDMAOP konsantrasyonu 71
Şekil 5.21: Set-2'de kullanılan 3-N,N-DAPSIS eklenmiş göl numunesine farklı dezenfektan uygulamaları sonucunda oluşan NDMAOP konsantrasyonu 72

ÖNCÜ MADDE VARLIĞINDA N-NİTROSODİMETİLAMİN (NDMA) VE TRİHALOMETAN (THM) OLUŞUMLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ

ÖZET

İçme suyu kaynaklarının korunması halk sağlığı açısından son derece önemlidir. İçme sularının dezenfeksiyonunda kullanılan dezenfektanlar su kaynaklı patojen organizmaları etkisiz hale getirirken suda bulunan doğal organik maddelerle (DOM) reaksiyona girerek çeşitli toksik etkiye sahip Dezenfeksiyon Yan Ürünlerinin (DYÜ) oluşmasına neden olmaktadır. Kullanılan dezenfektanın ve içme suyu kaynağının yapısında bulunan organik ve inorganik maddenin (öncü madde) türüne bağlı olarak farklı DYÜ'lerin oluşumu mümkün olmaktadır. Bu bağlamda bu tez çalışmasında iki farklı DYÜ olan N-Nitrosodimetilamin (NDMA) ve Trihalometan (THM) konsantrasyonları karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Bunun yanında bu DYÜ'lerin oluşumu farklı öncü maddeler varlığında (Benzalkonyum Klorür (BKC) ve N-Dodesil- N,N-dimetil-3-amonyo-1-propansülfonat tuzu (3-N,N-DAPSIS)) ve farklı konsantrasyonlarda farklı dezenfeksiyon yöntemleri (klorlama, kloraminleme, kademeli kloraminleme) kullanılarak karşılaştırılmıştır.

Temin edilme kolaylığı, işletme maliyetinin düşüklüğü ve uygulanışının kolay olması sebebiyle dünyanın birçok yerinde yaygın olarak kullanılan klorun yüksek seviyelerde THM oluşturması, bu yan ürünü yasal seviyelerin altına çekecek farklı dezenfektan arayışına yol açmaktadır. Kloraminleme genellikle THM konsantrasyonlarının azaltması amacıyla kullanılan bir dezenfektan yöntemidir. Ancak, kloramin kullanımı sularda nitrosamin adı verilen ve THM'ler gibi karbonlu DYÜ'ne göre daha toksik ve hastalık yapıcı olan azotlu DYÜ'nin oluşmasına neden olmaktadır. Nitrosamin türleri arasında en sık karşılaşılan tür olan N- Nitrosodimetilamin (NDMA)'in kansere sebep olan bir kirletici olduğu ortaya çıkmıştır. Bu çalışmayla, klorlamaya alternatif olabilecek kloraminleme ve kademeli kloraminlemenin, NDMA ve THM oluşumlarına katkıları araştırılmak suretiyle içme suyu arıtma tesislerinde gelecekte farklı dezenfeksiyon uygulamalarının yapılmasına yönelik bilgi birikimine katkıda bulunulması hedeflenmiştir.

Suda bulunan doğal organik maddeler ve insani faaliyetler sonucunda suya karışan kirleticiler DYÜ öncü maddesi olarak davranabilmektedir. Kullanılan dezenfektan türlerinin organik maddelerle gerçekleştirdiği reaksiyonlar farklı olduğundan DYÜ türlerinde ve konsantrasyonlarında da farklılık oluşmaktadır. Su kaynaklarında bulunan spesifik organik maddelerin (dimetilamin, kafein, diüron, dimetilhidrazin gibi) varlığı da DYÜ oluşumuna katkıda bulunmaktadır. Bu sebeple DYÜ oluşumuna neden olan spesifik organik maddeleri (öncü maddeleri) tanımlamak ve bu öncü madde yapılarının dezenfeksiyon işleminden önce giderimlerini sağlamak önemlidir. Bunun yanında azot bileşikleri ve kişisel bakım ürünleri içeren atıksuların karıştığı içme sularının klorlanması da NDMA oluşumuna sebep olabilmektedir. DYÜ'nin kontrol altına alınabilmesi amacıyla geliştirilen stratejiler farklı dezenfektanların kullanılması ya da içme suyu kaynağındaki öncü maddelerin gideriminin sağlanmasına yöneliktir.

Türkiye'de içme sularındaki NDMA konsantrasyonları ile ilgili düzenleme bulunmamaktadır. Kanada tarafından 10^{-4} kanser riski için hesaplanan NDMA konsantrasyonu 0,4-1,0 µg/L arasındadır. Dünya Sağlık örgütü (WHO) tarafından içme suyundaki NDMA konsantrasyonu kılavuz değeri ise 0,1 µg/L (100 ng/L) olarak hesaplanmıştır. Bu konsantrasyon ortalama 60 kg ağırlığında olan ve hayatı boyunca günde 2 L içme suyu tüketen bir kişinin 10^{-5} kanser riski kabulüne göre hesaplanmıştır. Kaliforniya Çevre Koruma Örgütü (CalEPA) tarafından belirlenen içme suyundaki NDMA konsantrasyonu bildirim seviyesi ise 0,01 µg/L (10 ng/L)'dir. Diğer taraftan, Türkiye'de İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkındaki Yönetmelik dahilinde THM limiti 31 Aralık 2012 itibariyle 150 µg/L'den 100 µg/L'ye düşürülecektir. Çevre Koruma Örgütü (EPA) ve Avrupa Çevre Ajansı (EEA) tarafından uygulanan THM limiti ise sırasıyla 80 µg/L ve 100 µg/L'dir.

Büyükçekmece Gölü, Marmara Bölgesinde İstanbul İli sınırları içerisinde bulunmaktadır. İçme suyu kaynağı olarak kullanılan Büyükçekmece Gölü çevresinde yaklaşık 260 kadar endüstriyel tesis bulunmaktadır. Son yıllarda gerçekleştirilen çalışmalar Büyükçekmece Gölü'nde endüstri kuruluşlarının ve arazi faaliyetlerinin varlığının havzada noktasal ve yayılı kirlenmeye neden olduğunu göstermiştir.

Bu tez çalışması kapsamında kullanılan numuneler Büyükçekmece İçmesuyu Arıtma Tesisi girişinde gölden alınmıştır. Büyükçekmece Gölü'ndeki DYÜ oluşumuna neden olan öncü maddelerin yapılarını anlamaya yönelik gerçekleştirilen çalışmalarla birlikte antimikrobiyal maddelerde sıklıkla kullanılan ve NDMA öncü maddesi olan BKC ve 3-N,N-DAPSIS maddelerinin enjekte edildiği göl numuneleri ile de çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Bu iki öncü maddenin enjekte edildiği numunelere farklı konsantrasyonlardaki (2 mg/L ve 10 mg/L) farklı dezenfeksiyon yöntemleri uygulanması sonucunda 2 saat sonundaki NDMA ve THM konsantrasyonları ölçülmüştür. Ayrıca NDMA oluşum potansiyeli (NDMAOP) ve THM oluşum potansiyeli (THMOP) testleri de gerçekleştirilerek numunelerin oluşturabileceği en yüksek NDMA ve THM konsantrasyonları incelenmiştir.

Öncü madde eklenmemiş göl numunesinin farklı konsantrasyonlardaki (2 mg/L ve 10 mg/L) dezenfektanlarla dezenfeksiyonu sonucunda en yüksek THM oluşumu klorlama ve kademeli kloraminleme denemelerinde tayin edilmiştir. Ayrıca kademeli kloraminleme sonucunda oluşan toplam THM (TTHM) miktarı klorlama sonucunda oluşanın büyük bir kısmını (% 64 - % 85) oluşturmaktadır. Bu da toplam THM (TTHM) oluşma reaksiyonunun amonyağın ilave edilmesine kadar geçen bir saatlik süre içerisinde gerçekleştiğini göstermektedir. Toplamda iki saat temas süresi sonunda ölçülen TTHM konsantrasyonunun yapılan çalışmalar sonucunda azami izin verilebilir limitin altında halk sağlığını etkilemeyecek düzeyde olduğu görülmüştür. Kloramin uygulamaları sonucunda TTHM konsantrasyonlarının ise oldukça düşük (< 10 µg/L) konsantrasyonlarda olduğu gözlemlenmiştir. Bağlı klorun (kloramin) düşük reaktivitesi TTHM konsantrasyonunun düşüklüğünü açıklamaktadır. Diğer yandan, öncü madde eklenmemiş göl numunesinde iki saat sonunda NDMA oluşumu ölçüm limitinin altında kalırken, NDMA oluşturma potansiyeli testi gerçekleştirilerek tespit edilen NDMA öncü madde konsantrasyonu ise en fazla 42 ng/L olarak gözlemlenmiştir.

Benzalkonyum Klorür (BKC), antimikrobiyal maddelerde ve pestisit amaçlı kullanımlarının yanında tarımsal ve medikal alanlarda, besin depolamasında, deodorantlarda, termometrelerin dezenfeksiyonunda, sabunlarda ve deterjanlarda bakterileri öldürmek amacıyla kullanılır. Göl numunesine BKC eklenerek farklı

konsantrasyonlardaki dezenfektanlarla yürütülen çalışmalarda en yüksek TTHM oluşumunun klorlama ve kademeli kloraminleme sonucu gerçekleştiği ve kloraminleme neticesinde TTHM oluşumunun 10 µg/L'den düşük olduğu gözlenmiştir. BKC maddesi (5 µM) ham göl suyunun yapısına bağlı olarak yüksek dezenfektan konsantrasyonunda klorlama ve kademeli kloraminleme ile 192 µg/L'ye kadar THM oluşumuna neden olmuş ve BKC ilavesinin izin verilebilir THM limitini aşabileceği görülmüştür. Distile suda ölçülen 5 µM konsantrasyonundaki BKC'nin NDMAOP konsantrasyonu ise 8800 ng/L olarak ölçülmüştür Yüksek konsantrasyonda dezenfektan uygulaması sonucunda kloraminleme ile 48 ng/L'ye kadar kademeli kloraminleme ile 32 ng/L'ye kadar NDMA oluşumu gözlemlenmiştir. Klorlama sonucunda oluşan NDMA miktarı ise en fazla 5,6 ng/L'dir. Yapılan çalışmalar BKC'nin dezenfektanlar ile çabuk bir şekilde reaksiyona girerek hem THM hem de NDMA oluşumuna yol açtığını göstermiştir. Bununla birlikte arıtma tesisi koşullarında düşünüldüğünde BKC'nin varlığı kısa vadede THM ve NDMA oluşumuna neden olacaktır. Ayrıca içme suyu şebekesinde BKC var olmaya devam etmesi düşük konsantrasyonlardaki BKC varlığı bile uzun vadede oldukça yüksek konsantrasyonlarda NDMA ve THM oluşumuna sebep olabilecektir. Ayrıca yalnızca kloraminleme değil aynı zamanda kademeli kloraminlemenin de deneysel çalışma esnasında oluşturulan kloramin türüne ve Cl_2/N oranına bağlı olarak yüksek konsantrasyonlarda NDMA oluşumuna katkıda bulunabildiği görülmüştür. Ancak kademeli kloraminleme ile hangi DYÜ türünün baskın olacağına karar vermek oldukça zordur.

N-Dodesil- N,N-dimetil-3-amonyo-1-propansülfonat tuzu (3-N,N-DAPSIS) deterjanlarda kullanılan zwitteriyonik (hem pozitif hem de negatif) yüklü antimikrobiyal bir bileşiktir. Sularda proteinler gibi biyolojik makromoleküler yapıları çözen biyosid olarak kullanılmaktadır. 3-N,N-DAPSIS ile yürütülen çalışmalar sonucunda iki saat sonunda elde edilen THM konsantrasyonlarının hem mertebe hem de trend olarak ham göl numunesi ile gerçekleştirilen çalışmalarda elde edilen sonuç ile yaklaşık olarak aynı olduğu görülmüştür. 3-N,N-DAPSIS maddesinin eklenmesi iki saat sonunda ham gölün TTHM oluşumunu değiştirmemiştir. Distile suda 100 µM konsantrasyondaki 3-N,N-DAPSIS'in NDMAOP konsantrasyonu 140 ng/L olarak ölçülmüştür. 3-N,N-DAPSIS eklenen numuneye farklı konsantrasyonlardaki dezenfektan uygulanması sonucunda en fazla 6 ng/L NDMA oluşmuştur. Çalışmalar, 3-N,N-DAPSIS'in yüksek konsantrasyonlarda içme suyu sistemine girmesi durumunda yüksek konsantrasyonlarda NDMA oluşturabileceği görülmüştür. 3-N,N-DAPSIS, BKC'den farklı olarak etkisini gösterebilmek için iki saatten daha uzun bir süreye ihtiyaç duymaktadır. BKC maddesinin ise 2 saat sonunda etkisini göstermiş olması bu maddenin dezenfektan türleri ile 3-N,N-DAPSIS'e göre daha hızlı bir şekilde reaksiyona girdiğini göstermektedir.

Öncü madde eklenmemiş göl suyu numunesinde NDMA ve THM konsantrasyonu düşük seviyelerde, halk sağlığını etkilemeyecek düzeylerde bulunmaktadır. Ancak çalışmalar, içme suyu şebekesinde 3-N,N-DAPSIS'in uzun vadede, BKC'nin ise hem kısa hem de uzun vadede çok yüksek konsantrasyonlarda NDMA ve THM oluşturabileceğini göstermektedir. Kloraminleme NDMA oluşumunda, klorlama ise THM oluşumunda etkilidir. Kloraminleme henüz ülkemizde kullanılmamaktadır. Kloramin daha düşük THM oluşumuna sebep olmaktadır. Yakın gelecekte azami izin verilebilir THM limitinin düşürülecek olması, bu dezenfektanın klorlamaya alternatif olarak kullanılabileceğini göstermektedir. Kademeli kloraminleme ise deneysel

şartlara bağlı olarak hem NDMA hem de THM oluşumunda etkilidir. Deneysel çalışma sırasında lokal Cl_2/N oranının değişmesi ya da monokloraminden farklı bir kloramin türünün oluşması yan ürün türü ve miktarını da değiştirdiğinden kademeli kloraminleme sonucunda baskın dezenfeksiyon yan ürün türünü tanımlamak kolay olmayacaktır. Temas süresi sonunda NDMA ve THM konsantrasyonu düşük seviyelerde olmasına rağmen içme suyu şebekesindeki öncü madde varlığı yüksek konsantrasyonlarda DYÜ oluşumuna neden olabilir. Bu yüzden, içme suyu kaynağındaki DYÜ öncü madde yapılarının dezenfeksiyon işleminden önce giderimini sağlamak önem taşımaktadır. Ayrıca bu öncü maddelerin Çözünmüş Organik Karbon (ÇOK)'a katkılarının yüksek olması DYÜ oluşumunun da yüksek olacağı anlamına gelmeyebilir.

EVALUATION OF N-NITROSODIMETHYLAMINE (NDMA) AND TRIHALOMETHANE (THM) FORMATION IN THE PRESENCE OF PRECURSORS

SUMMARY

Protection of drinking water resources is extremely important because of public health issues. Disinfectants which are used for disinfection of drinking water not only inactivate water-borne patogen organisms but also react with natural organic materials (NOM) in water and generate disinfection by-products (DBP's) which have several toxic effect. Formation of different DBP's is possible depending on the type of disinfectant and organic / inorganic compounds (precursors) in drinking water. In this regard, N-Nitrosodimethylamine (NDMA) and Trihalomethane (THM) which are different DBP's are comperatively examined. Besides, NDMA and THM occurence was compared in the presence of different precursors (Benzalkonium Chloride (BKC) and N-Dodecyl-N,N-dimethyl-3-amino-1-propanesulfonate innersalt (3-N,N-DAPSIS)) by means of different disinfection procedures (chlorination, chloramination, stepwise chloramination) at different concentrations.

High levels of THM formation by chlorine, which is widely used throughout the world due to easy handling, low operating costs and simple application, leads to search for different disinfectants that will form lower concentrations of these DBP's fulfilling the regulations. Chloramination is a widespread disinfection method used for lowering THM concentrations. However, chloramination of drinking water leads to nitrogenated DBP's called nitrosamines which are more toxic than carbonaceous DBP's. Among nitrosamine species N- Nitrosodimethylamine (NDMA) is the most widespread and carcinogenic one. In this study, it is aimed to contribute to the knowledge of application of different disinfection techniques in drinking water treatment plants in future by analysis of the effect of chloramination and stepwise chloramination to NDMA and THM formation.

Natural organic materials in drinking water and contaminants resulted from antropogenic activities behave as DBP precursors. Because the reaction pathway is different between disinfectants and organic compounds, different types and concentrations of DBP's might form. Organic and inorganic compounds naturally existing in drinking water sources are significant for DBP formation and speciation. For example, existence of specific organic compounds (dimethylamine, cafein, diuron, dimethyldrazine etc.) in water resources contribute to DBP's formation. For this reason, it is important to define specific organic compounds (precursors) and remove them before disinfection process. Besides, chlorination of drinking water resources contaminated with wastewater discharges containing nitrogenous compounds and personal care products might cause NDMA formation as well. Strategies derived to control DBP's focuse on using various disinfectants or eliminating precursors in drinking water sources.

There is no regulation in Turkey with regard to NDMA concentration in drinking water supply. NDMA concentration calculated in Canada for 10^{-4} cancer risk is

between 0.4 and 1.0 μg/L. The reference NDMA concentration in drinking water supply is calculated by World Heath Organization (WHO) as 0.1 μg/L (100 ng/L). This concentration was determined by the assumption of 10^{-5} cancer risk for someone weighing 60 kg and consuming 2 L drinking water per day over his/her lifetime. Nevertheless, the notification level identified by California Environmental Protection Agency (CalEPA) for NDMA concentration in drinking water is 0.01 μg/L (10 ng/L). On the other hand, in Turkey, new legislation (Regulation on Waters Intended for Human Consumption) lowering THM limits from 150 μg/L to 100 μg/L will be put into force by 31 December 2012. THM limits applied by Environmental Protection Agency (EPA) and European Environmental Agency (EEA) are 80 μg/L and 100 μg/L, respectively.

Büyükçekmece Lake is in Istanbul, Marmara Region. There are approximately 260 industrial facilities around Büyükçekmece Lake which is used as a drinking water supply. Recent studies have indicated that the presence of industrial foundations and land activity around Büyükçekmece Lake resulted point and non-point contamination

Samples, that were used for this thesis, were taken from the lake at the entry of Büyükçekmece Drinking Water Treatment Plant. Along with studies to understand the structure of precursors in Büyükçekmece Lake, further studies were implemented with the samples in which BKC and 3-N,N-DAPSIS (which are both NDMA precursors and used in antibacterial substances) were injected. Different disinfection methods at different concentrations (2 mg/L and 10 mg/L) were applied to precursor-injected-lake-samples and NDMA and THM concentrations were measured at the end of two hours and the behavior of these precusors was examined by comparison of their concentrations to those of NDMA formation potential (NDMAFP) and THM formation potential (THMFP).

When lake water samples (with no precursors addition) were disinfected with different disinfectants at different concentrations, highest total THM (TTHM) formation was observed to occur in chlorination and stepwise chloramination processes. Furthermore, total THM (TTHM) concentration resulted in stepwise chloramination forms much (64%-85%) of which occurred in chlorination. This indicates that TTHM formation reaction occurs over one hour period until the addition of ammonia. It was deduced that TTHM concentration at the end of two hours is below the maximum allowable limit and is at such a level that does not affect public health. Nevertheless, TTHM concentration levels resulted in chloramination applications are less than 10 μg/L. The low reactivity of combined chlorine (chloramine) explaines lower TTHM concentrations. NDMA formation after two hour contact time, on the other hand, was below the detection limit in lake water samples in which no precursors were injected. However, based on the NDMA formation potential test, maximum NDMA precursors concentration was measured as 42 ng/L in samples which were taken at different times.

Benzalkonium Chloride (BKC), is frequently used in antimicrobial compounds and as pesticide. Besides, it is used in agriculture and medicine, for storage of foods, at deodorants, for disinfection of thermometers, at soaps and detergents to kill bacteria. In the studies conducted with BKC injected lake sample, highest TTHM formation was observed in chlorination and stepwise chloramination, whereas TTHM formation in chloramination was measured as less than 10 μg/L. BKC as a precursor (5 μM), depending on raw lake water matrix, might end up with THM formations up

to 192 μg/L at high disinfection concentrations as a result of chlorination and stepwise chloramination, and this value is higher than the THM limitation applied in Turkey. 5 μM concentration of BKC has NDMAFP concentration of 8800 ng/L when disssolved in distilled water. After chloramine and stepwise chloramine applications at high concentrations NDMA formations up to 48 ng/L and 32 ng/L were observed, respectively. Studies showed that the presence of BKC caused both THM and NDMA formation because BKC reacts with disinfectants rapidly. If the circumstances in drinking water treatment plant are considered, presence of BKC in water network may cause THM and NDMA formation not only in short time but also in the long run. Furthermore, not only chloramination but also stepwise chloramination caused to high concentration of NDMAFP based on the type of chloramine and Cl_2/N ratio. On the other hand, it is difficult to guess the type of DBP's resulted with stepwise chloramination.

N-Dodecyl- N,N- dimethyl-3-ammonio-1-propanesulfonate innersalt (3-N,N-DAPSIS) is an antimicrobial compound which is zwitterionic charged (both possitive and negative). It is used as biocide that solves biological macromolecular structures. In terms of TTHM concentrations, studies with 3-N,N-DAPSIS have approximately the same order and similar tendency with those of raw lake water after the end of two hours contact time. Addition of 3-N,N-DAPSIS, after 2 hours contact time with disinfectants, did not change TTHM formation of raw lake water. 100 μM concentration of 3-N,N-DAPSIS has NDMAFP concentration of 140 ng/L when disssolved in distilled water. 6 ng/L NDMA was formed after disinfection application at different concentrations to the sample in which 3-N,N-DAPSIS was injected. Unlike BKC, 3-N,N-DAPSIS needs more than 2 hours in order to be effective. However, since BKC as a precursor effect just after 2 hours, it might be said that it reacts more actively than 3-N,N-DAPSIS does. In lake sample concentration of NDMA precursor is lower. However, presence of BKC even at low concentration in water distribution network can result in high concentrations of NDMA formation potential (NDMAFP). In addition, not only chloramination but also stepwise chloramination significantly contributes to NDMA formation. 3-N,N DAPSIS has lower NDMAFP than BKC but existence of it in high concentrations in water distribution system can increase NDMA level to very high concentrations.

NDMA and THM concentrations of the sample in which no precursor were added are at low concentrations that do not affect the public health. However, studies indicated that, 3-N,N-DAPSIS might form NDMA and THM over a long time period and BKC might form NDMA and THM over both short and long time periods at very high concentrations. Chloramination is effective in NDMA formation and chlorination is effective in THM formation. Chloramination has not been used in our country, yet. Chloramine reduces THM formation. In near future, the maximum allowable THM limit is going to be reduced and chloramination would be an alternative for chlorination. On the other hand, stepwise chloramination leads to both NDMA and THM formation depending on experimental conditions. During experimental studies for stepwise chloramination, alteration of Cl_2/N ratio or formation of a different chloramine type apart from monochloramine might change the disinfection byproduct type and its concentration. Therefore, it is not easy to define the dominant DBP type after the application of stepwise chloramination. Despite NDMA and THM formations are low at the end of contact time, the presence of precursors might cause to formation of DBP's at high concentrations. Thus, the removal of precursors

before disinfection process is very important. Finally, high level of contribution of precursors to Dissolved Organic Carbon (DOC) concentration is high does not necessarily mean that DBP formation will be high as well.

1. GİRİŞ

1.1 Çalışmanın Anlam ve Önemi

Doğal su kaynaklarında bulunan patojen ve hastalık yapıcı organizmaların varlığı insan sağlığına risk teşkil ettiğinden içme suyu amaçlı kullanılacak sular şebekeye dağıtılmadan önce dezenfeksiyon işlemine tabi tutulmaktadır. Ancak suların dezenfeksiyonu başka problemleri de beraberinde getirmiştir. Su kaynağında doğal olarak bulunan organik maddeler dezenfeksiyon sırasında dezenfektanla reaksiyona girerek istenmeyen Dezenfeksiyon Yan Ürünlerinin (DYÜ) oluşmasına sebep olur. Bununla birlikte organik maddeler gibi farklı türde öncü madde yapıları farklı türde DYÜ oluşturmaktadır. İçme sularının dezenfeksiyonunda en önemli ve hassas nokta halkın hem istenmeyen DYÜ etkilerinden hem de su ile bulaşabilecek hastalıklardan korunmasını sağlayacak tedbirler alınmasıdır.

İçme suyu kaynaklarında bulunan organik/inorganik maddelerin bu suların dezenfeksiyonu sonucunda istenmeyen DYÜ'lerinin oluşumu sebep olmakla birlikte bu kaynaklardaki DYÜ oluşumuna sebep olan farklı öncü madde (organik ya da inorganik) yapıları farklı DYÜ oluşumuna neden olmaktadır. DYÜ oluşumunun kontrol altına alınması için yapılan çalışmalar : i) DYÜ oluşumundan sonra DYÜ giderimini sağlama, ii) DYÜ oluşumuna neden olan öncü madde giderimini sağlama, iii) alternatif dezenfektanlara yönelim üzerinde yoğunlaşmaktadır.

Özellikle klorlama sonucunda oluşan DYÜ türlerinden biri olan trihalometanların (THM'lerin) oluşması için organik madde yani karbon kaynağı olması yeterlidir. THM'ler toksik DYÜ'lerdir. Suyun dezenfeksiyonu amacıyla kullanılan klorun THM oluşumuna neden olması ve yasal düzenlemelerle THM'lere sınırlama getirilmesi araştırmacıların daha az THM oluşumuna sebep olacak dezenfektan arayışına yol açmıştır. Kloraminleme bu dezenfektanlardan biridir. Ancak, suların kloraminlenmesinin ve aynı zamanda azot içeren içme sularının klorlanmasının farklı bir DYÜ türü olan nitrosamin oluşumuna sebep olduğu ortaya çıkmıştır. Nitrosaminler THM türlerinden çok daha toksik ve kanserojen DYÜ'lerdir ve

bunların arasında içme sularında en çok rastlanan nitrosamin türü N-Nitrosodimetilamin (NDMA)'dir.

Sularda bulunan spesifik öncü maddelerin (dimetilamin (DMA), kafein, diüron, unsymmetricaldimetilhidrazin (UDMH) gibi) varlığı da DYÜ oluşumuna katkıda bulunmaktadır. Bu sebeple DYÜ öncü maddelerini tanımlamak ve bu öncü madde yapılarının dezenfeksiyon işleminden önce giderimlerini sağlamak önemlidir.

1.2 Amaç ve Kapsam

Ülkemizde birçok DYÜ için içme suyu standardı bulunmamakla birlikte İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik (İTASHY) dahilinde THM konsantrasyonu 31 Aralık 2012 tarihine kadar 150 µg/L ve bu tarihten sonra 100 µg/L olarak sınırlandırılmıştır. İçme sularının klorlanması sonucunda yüksek konsantrasyonlarda THM oluşumuna neden olduğu bilinmektedir. 31 Aralık 2012 tarihinden sonra içme suyu arıtma tesislerinin yönetmeliğin gereğini yerine getirmek için alacağı tedbirler klorlamaya alternatif olabilecek dezenfektan türüne ve aynı zamanda içme suyu kaynağında doğal olarak bulunan ve DYÜ oluşumuna sebep olan öncü maddelerin giderimini sağlamaya yönelik uygulamalar üzerinde yoğunlaşabilecektir.

Kloramin genellikle THM konsantrasyonlarının azaltması amacıyla kullanılan bir dezenfektan türüdür. Ancak kloramin kullanımı sularda nitrosamin türü olan N-Nitrosodimetilamin (NDMA) oluşumuna sebep olmaktadır. Bununla birlikte azot bileşikleri ve kişisel bakım ürünleri içerebilen atıksuların girişim yaptığı içme sularının klorlanması da NDMA oluşumuna sebep olabilmektedir. İçme suyu kaynağında doğal olarak bulunan organik ve inorganik maddeler DYÜ oluşumunda ve türleşmesinde büyük öneme sahiptir.

Bu amaçla bu tez çalışmasında Büyükçekmece Gölü'nden alınan numunelere farklı konsantrasyonlarda (2 mg/L ve 10 mg/L) farklı dezenfeksiyon yöntemlerinin (klorlama, kloraminleme ve kademeli kloraminleme) uygulanması sonucunda NDMA ve THM oluşumları araştırılmıştır.

Farklı türdeki ve konsantrasyondaki dezenfektan uygulamasının yanısıra, farklı türdeki öncü maddelerin varlığında bu öncü maddelerin NDMA ve THM oluşturmaları da karşılaştırmalı olarak analiz edilmiştir. Dezenfeksiyon yan ürünü

öncü maddesi olarak Benzalkonyum Klorür (BKC) ve N-Dodesil-N,N-dimetil-3-amonyo-1-propansülfonat tuzu (3-N,N-DAPSIS) seçilmiştir. Eklenen bileşikler farklı dezenfektan türleriyle ve farklı dezenfektan konsantrasyonlarıyla farklı kompozisyonda DYÜ oluşturacağından, her iki durum sonucunda oluşacak olan NDMA, NDMA Oluşum Potansiyeli (NDMAOP), THM ve THM Oluşum Potansiyeli (THMOP) konsantrasyonlarının karşılaştırılmalı bir şekilde ortaya konulmuştur.

Bu çalışmada hem dezenfektan türünün, hem dezenfektan konsantrasyonunun, hem de öncü madde varlığının NDMA ve THM oluşumlarına etkisi karşılaştırılmalı olarak incelenmiştir.

2. DEZENFEKSİYON, DEZENFEKSİYON YAN ÜRÜNLERİ VE DEZENFEKSİYONU ETKİLEYEN FAKTÖRLER

2.1 Dezenfeksiyonun Önemi ve Dezenfeksiyon Metotları

İçme suyu kaynaklarında bulunabilen *Cryptosporidium sp., Giardia sp., Escherichia coli* ve diğer hastalık yapıcı patojen organizmaları kontrol etmek ve su yoluyla bulaşan tifo ve kolera gibi hastalıkları önlemek amacıyla su kaynakları dezenfekte edilmek zorundadır. Su kaynaklarının karakteristiği birbirinden farklılık gösterdiğinden içme suyu kaynakları farklı seviyelerde arıtma teknolojilerine ihtiyaç duyabilmektedir. İçme sularının dezenfeksiyonunda yaygın olarak klor kullanılmakla birlikte klordioksit, kloramin, ozon ve ultraviyole gibi alternatif dezenfektanların kullanımları da artış göstermektedir. Uygulanan dezenfektan türü ne olursa olsun amaç hem dezenfektan uygulandığı anda suda bulunan patojen karakterdeki mikroorganizmayı inaktif etmek hem de şebekeye verilen içme suyunda tekrar bakteri üremesine engel olacak şekilde şebekede bakiye dezenfektan bulunmasını sağlamaktır. Bununla birlikte eklenen dezenfektanın eklendiği su kaynağında tat ve koku gibi estetik parametreler açısından da kabul edilebilir olması gerekmektedir.

Kullanılan çeşitli dezenfektanlar arasında en yaygın olarak klor uygulanmaktadır ve dezenfeksiyon geçmişinde çok daha uzun bir tarihe sahiptir. Avrupa ve Amerika'da 19.yy'ın sonlarında uygulanmaya başlanan klorlama uygulaması ülkemizde 1932 yılında uygulanmaya başlanmıştır. Klorun kullanımına ilişkin tarihsel gelişmeler **Çizelge 2.1**'de verilmektedir.

Çizelge 2.1: Klorun dünyada kullanımı ile ilgili tarihi gelişmeler (Oğur ve diğ., 2004)

Yıl	Gelişme
1870-1880	Mikroorganizmaların hastalıklara neden olabileceği bilimsel olarak ispatlanması
1896	Klorun ilk olarak ABD'nde Louisville şehrinde kullanılması
1897	Klorun İngiltere'de içme sularının dezenfeksiyonunda kullanılması
1905	İngiltere'de içme suları düzenli olarak klorlanmaya başlanması
1908	Klorun ABD New Jersey ve Chicago eyaletlerinde içme sularının dezenfeksiyonunda sürekli olarak kullanılmaya başlanması
1909	1909 yılında sıvı klorun ticari olarak üretiminin başlaması
1912	Sıvı klorun ilk kez Niagara şelalerinden elde edilen suyun klorlanmasında kullanılmaya başlanması
1915	ABD'nin bakteriler için ilk içme suyu standardını yayınlaması
1917	Kloraminli bileşiklerin ilk olarak ABD ve Kanada'da kullanılmaya başlanması
1918	ABD'nin 1000'den fazla şehrinde klor kullanılmaya başlanması
1920'ler	Sıvı klorun, su dezenfeksiyonunda diğer klor formlarının yerini alması
1925	İçme suyu bakteriyel standartları netleştirilmesi ve ABD'de yasal olarak uygulanmaya başlanması
1932	Ülkemizde ilk olarak İstanbul'da Terkos içme ve kullanma suyu tesislerinin Kağıthane'deki arıtma istasyonunda kireç kaymağı ile klorlama işleminin başlaması
1936	Ankara'da Çubuk Barajı'ndan getirilen içme ve kullanma suyunun Ziraat Fakültesi'nin arkasındaki arıtma tesislerinde gaz klorla sistematik olarak klorlanması
1940'lar	Türkiye çapında klorlama işleminin yaygınlaşması
1960'lar	Başta gelişmiş ülkeler olmak üzere dünya genelinde klorla su dezenfeksiyonunun yaygın hale gelmesi
1970	Klordioksitin içme ve kullanma sularının dezenfeksiyonunda diğer klorlu bileşiklere göre daha yaygın olarak kullanılmaya başlanması
1974	Klorla su dezenfeksiyonu sonucu sularda halojenli dezenfeksiyon yan ürünlerinin oluşumunun saptanması

Klor:

Gaz ve sıvı şekillerde uygulanabilen klor diğer dezenfektan tiplerine göre daha ucuz üretimi, kolay işletme koşulları ve güçlü bir oksidan olduğu için tercih edilmektedir. 1. Dünya Savaş'ı sırasında boğucu olarak kullanılmasının yanında endüstriyel alanlarda (kauçuk üretimi, kağıt üretimi) ve pestisit üretiminde yerini almaktadır. İçme sularının ve havuz sularının dezenfeksiyonunda kullanıldığı gibi, endüstriyel atıkların ve atıksuların arıtılmasında da kullanılmaktadır. Ayrıca beyazlatıcı olarak ve bazı deterjanlara karıştırılarak kullanılmaktadır (Url-1).

Gaz fazındaki klor suya eklendiği zaman sıcaklık ve basıncın bir fonksiyonu olan çözünürlüğü sayesinde çok hızlı bir şekilde hipokloröz asit (HOCl)' e ayrışır (**2.1**). Zayıf ve dengesiz bir asit olan HOCl'de kısmi ayrışmaya giderek OCl^- (hipoklorit)'i oluşturmaktadır (**2.2**). Klorun sudaki çözünürlüğü **Çizelge 2.2'**de gösterilmektedir.

$$Cl_2 + H_2O \leftrightarrow HOCl + H^+ + Cl^- \quad \textbf{2.1}$$

$$HOCl \leftrightarrow OCl^- + H^+ \quad \textbf{2.2}$$

Çizelge 2.2: Klorun sudaki çözünürlüğü (Randtke, 2005)

Basınç (mmHg)	Sıcaklık (°C)				
	0	10	20	30	40
100	2,79	2,08	1,77	1,57	1,42
250	5,71	3,95	3,19	2,69	2,34
500	#	6,85	5,29	4,3	3,61
750	#	9,65	7,29	5,8	4,77
1000	#	#	9,27	7,27	5,89
1500	#	#	13,23	10,14	8,05

Klor buz formunda ($Cl_2.8H_2O$)

Suların klorlanması için sodyum hipoklorit kullanıldığında ise **2.3**'teki reaksiyon gerçekleşerek hipoklorit iyonu oluşmaktadır.

$$NaOCl \leftrightarrow OCl^- + Na^+ \quad \textbf{2.3}$$

Serbest klorun oksidasyon derecesi 0 ya da +1 olan olan klor türlerinin toplamı olarak ifade edilmektedir. ($[Cl_2]$ + [HOCl] + $[OCl^-]$ + $[Cl_3]$)

Kloramin:

Kloraminlerin içme suyundaki tat ve koku kontrolleri oldukça iyidir ayrıca şebekede bakiye halde bulunan kloraminler oldukça stabil bileşikler olduğu için içme suyu ağında biyolojik birikimin oluşmasına engel olabilmektedir. Okside etme yetenekleri oldukça düşüktür. Monokloraminler *E. Coli* ve bazı virüslerin inaktivasyonunda klora oranla yaklaşık 2000-100000 kat daha az etkili olduğu için birincil dezenfektan olarak kullanılamayacağı düşünülmektedir (WHO, 2004).

Kloraminleme, klorun amonyakla bir araya gelerek kloramin oluşturmasını ifade etmektedir. Kloramin türleri farklılık gösterebilmektedir: monokloramin (NH_2Cl),

dikloramin ($NHCl_2$) ve trikloramin (NCl_3). Bağlı klor türlerinin hepsinde oksidasyon derecesi +1'dir. Kloramin türlerinin oluşumu **2.4**, **2.5** ve **2.6**'da gösterilmektedir (Randtke, 2005).

$$HOCl + NH_3 \leftrightarrow NH_2Cl + H_2O \quad \textbf{2.4}$$

$$HOCl + NH_2Cl \leftrightarrow NHCl_2 + H_2O \quad \textbf{2.5}$$

$$HOCl + NHCl_2 \leftrightarrow NCl_3 + H_2O \quad \textbf{2.6}$$

Su ve atıksuların kloraminlenmesinde birincil amaç monokloramin oluşturmaktır çünkü monokloraminle dezenfeksiyon sağlanmaktadır. Bu amaçla monokloramin 2 şekilde oluşturulur: i) Daha önceden içerisinde amonyak azotu bulunan çözeltilere serbest klor eklenerek monokloramin dozlama çözeltisi hazırlanarak ii) Dezenfekte edilecek su kaynağına önce serbest amonyak ekleyip daha sonra klor eklenerek yine bağlı klor türü olan monokloramin oluşmasını sağlayarak. Her iki işlemde monokloramin oluşumunu etkileyen çeşitli parametreler olmakla birlikte etki eden en önemli parametreler pH ve Cl_2/N oranıdır. Monokloramin yerine örneğin dikloramin ya da trikloramin oluşturulması hem dezenfeksiyonun istenilen etkide yapılamamasına hem de DYÜ konsantrasyonunda artışa sebep olabilecektir. 25°C'de klorun monokloramine % 99 dönüşümünün farklı pH'lardaki reaksiyon süreleri **Çizelge 2.3**'te verilmiştir (Randtke, 2005). Ayrıca düşük karıştırmanın dikloramin oluşumunu artıracağından NDMA oluşumunu da artıracağı düşünülmektedir (Schreiber ve Mitch, 2005).

Kloramin bileşikleri klor ile kıyaslandığında daha stabil dezenfektanlardır ancak klor kloramine göre çok daha güçlü bir dezenfektan olduğu için içme ve kullanma sularındaki mikrobiyal içeriğinin gideriminde çok daha etkilidir (Plewa ve diğ., 2008).

Çizelge 2.3: 25 °C'de klorun monokloramine % 99 dönüşümünün farklı pH'lardaki reaksiyon süresi (sn) (Randtke, 2005).

pH	Reaksiyon süresi (sn)
4	321
5	32.2
6	3,31
7	0,42
8	0,13
8,4	0,12
9	0,15
10	0.63
11	5,44
12	53,6

Başlangıç serbest klor konsantrasyonu : $0{,}2x10^{-3}$ M
Başlangıç amonyak azotu konsantrasyonu: $0{,}8x10^{-3}$ M

Klordioksit:

Klordioksit genellikle sodyum klorür ile klorun reaksiyonu sonucunda elde edilmektedir **(2.7)**.

Klordioksit (ClO_2) gerekli özel ekipmanlar ve yüksek işletme maliyetlerinin yanısıra klora göre oldukça yüksek oksidasyon kapasitesine sahip bir dezenfektandır. En önemli fiziksel özelliği sudaki yüksek çözünürlüğüdür; suda klordan 10 kat daha fazla çözünebilir ve uçuculuğu yüksektir. Klordioksit klordan daha pahalı olup üretimi daha zordur. Su kaynaklarında bulunan *Giardia* ve *Cryptosporidium* gibi organizmaların inaktivasyonunda oldukça etkili olmakla birlikte yüksek uçuculuğu sebebiyle içme suyu şebekesinde stabil olmamaları biyolojik birikimin oluşmasına sebep olmaktadır. Klordioksit ile dezenfeksiyon pH ve suda bulunan amonyak gibi maddelerin varlığından bağımsızdır (WHO, 2000; Oğur ve diğ., 2004).

Ozonlama:

Ozonlama (O_3) kurulum ve işletimi maliyeti yüksek olan bir dezenfeksiyon türüdür ancak bilinen en güçlü dezenfektan ozondur. Çok yüksek oksidasyon ve germisidal potansiyele sahiptir. Dünya çapında sentetik organik bileşiklerin arıtımında, metallerin oksidasyonunda, tat ve koku gideriminde, Toplam Organik Karbon (TOK) gideriminde ve hatta klor dezenfeksiyonu ile oluşan THM'lerin gideriminde bile kullanılmaktadır. Aynı zamanda *Escherichia coli*, *Giardia lamblia* ve

Cryptosporidium gibi patojen mikroorganizmaların gideriminde de kullanılmaktadır (Randtke, 2005).

Ozon kararlı olmadığından tesiste üretilmek zorundadır. Kuru havanın ya da oksijenin yüksek voltajlı elektrotlardan geçirilmesiyle elde edilir.

Dezenfeksiyon işleminde ulaşılmak istenen hedef dezenfektanın su ortamındaki patojen kirliliğini engellerken diğer taraftan dezenfeksiyon yan ürün oluşmasını engellemek ya da en azında yasal sınırların altına çekmektir. Ozon güçlü bir dezenfektandır ancak stabil olmamasından dolayı suya eklendiğinde daha güçlü ikincil dezenfektan olan OH^- radikaline dönüşerek dezenfeksiyona katkıda bulunur. Patojen organizmaların inaktivasyonu için gerekli yüksek dozlarda ozon, brom içerikli sularda bromat oluşumuna sebep olmaktadır (Gunten ve Pinkernell, 2000).

Dezenfeksiyon işleminin verimliliği "bakiye dezenfektan konsantrasyonu" (C) ve "dezenfektan temas süresi" (T)' nin çarpımı olarak toplam patojen ya da mikrobiyal inaktivasyonu temsil eden CT değerine (dk.mg/L) bağlı olarak karar verilir. Toplam inaktivasyon değeri ise $E_{act}= CT/CT_{99.9}$ olarak bulunmaktadır. $CT_{99.9}$ populasyonun %99,9'unun giderilmesi için gerekli CT değerini temsil etmektedir. Eğer toplam inaktivasyon değeri 1'e yakın ya da 1'den büyükse sistemde patojen organizmanın % 99,9'undan daha fazla bir giderim yapıldığı anlamına gelmektedir (USEPA, 1991).

Çizelge 2.4'te bazı dezenfektan türlerinin bazı organizmalar için CT değerleri verilmektedir.

Çizelge 2.4: 5°C'de CT değerlerinin özeti (Clark ve diğ., 1993)

Organizma	**Dezenfektan**			
	Serbest Klor, pH 6-7	Kloramin, pH 8 - 9	Klordioksit pH 6-7	Ozon pH 6-7
E. Coli	0,034-0,05	95-180	0,4-0,75	0,02
Polio virus f1	1,1-2,5	768-3740	0,2-6,7	0,1-0,2
Rotavirus	0,01-0,05	3806-6476	0,2-2,1	0,006-0,06
Bakteriyofaj f_2	0,08-0,18	-	-	-
G. lamblia cysts	47-150	-	-	0,5-0,6
G. muris cysts	30-630		7,2-18,5	1,8-2,0[a]
C. parvum	7200[b]	7200[c]	78[b]	5-10[c]

a : pH 6-9'da % 99,9 aktivasyon için değeri
b : pH 7 ve 25 °C % 99 inaktivasyon için değeri
c : pH 7 ve 25 °C % 90 inaktivasyon için değeri

Bu verilerden yola çıkarak ozonlamanın viral enfeksiyonun giderimi açısından en etkili dezenfektan olduğunu, serbest klorun ise sularda bulunabilen birçok mikroorganizmanın gideriminde kloramine göre çok daha etkili olduğunu söylenebilir.

2.2 Dezenfeksiyon Yan Ürünleri ve Oluşma Mekanizmaları

2.2.1 Dezenfeksiyon yan ürünleri

İçme sularının dezenfeksiyonu sırasında kullanılan kimyasallar (dezenfektanlar) sudaki hastalık yapıcı organizmaları kontrol etmekle birlikte suda bulunabilecek çeşitli öncü maddeler ile de amaçlanmayan bir şekilde reaksiyona girerek Dezenfeksiyon Yan Ürünü (DYÜ) olarak adlandırılan kanserojen bileşiklerin oluşmasna sebep olur. Suda bulunan doğal organik maddeler ve insan kaynaklı olarak suya karışan organik kirleticiler DYÜ öncü maddesi olarak davranabilir. Kullanılan dezenfektan türlerinin organik maddelerle gerçekleştirdiği reaksiyonlar farklı olduğundan DYÜ türlerinde ve konsantrasyonlarında da farklılık oluşmaktadır. İçme suyu kaynaklarında bulunan organik (hümik ve fulvik asitler) ve inorganik bileşikler (bromür, iyodür) DYÜ öncü maddesi olabilmektedir. Bu yüzden DYÜ'lerini kontrol etme stratejileri öncü maddelerinin karakterizasyonu ve giderimi üzerinde yoğunlaşmaktadır.

Dezenfektan + Organik Madde/Öncü Madde ↔ DYÜ'leri

1974 yılında J.J Rook tarafından içme suyu kaynaklarında halojenlenmiş DYÜ'lerinin bulunuşundan günümüze kadar DYÜ hakkındaki giderim mekanizmaları ve toksikoloji çalışmaları devam etmektedir. Bu keşiften sonra gerçekleştirilen çalışmalar dezenfeksiyon işlemi sırasında ve sonrasında çok sayıda DYÜ'lerinin oluştuğunu ortaya çıkarmıştır.

Çeşitli dezenfektanların kullanılması sonucunda oluşabilecek Dezenfeksiyon Yan Ürünleri **Çizelge 2.5**'te verilmiştir.

Çizelge 2.5: Dezenfekte edilen sularda bulunan önemli Dezenfeksiyon Yan Ürünleri (WHO, 2004).

Dezenfektan	Organohalojen Yan Ürünler	İnorganik Yan rünler	Halojen İçermeyen Yan Ürünler
Klor/Hipokloröz Asit (Cl_2/HOCl)	THM ve HAA'ler Haloasetonitriller kloralhidrat Kloropikrinler Klorofenoller N-kloraminler Halofuranonlar Bromohidrinler	Klorat Bromat	Aldehitler Siyanoalkanoik asitler Alkanoik asitler Benzen Karboksilik Asitler
Klordioksit (ClO_2)		Klorit/Klorat	
Kloramin (NH_2Cl)	THM'ler, HAN'ler HAA'ler Siyanojenklorür Organik kloraminler Kloramino asitler Kloralhidrat, Halonitrometanlar Haloketonlar	Nitrat ve Nitrit Klorat, Hidrazin	Aldehitler Ketonlar
Ozon (O_3)	Bromoform, MBA, DBA, DBAC, Siyanojen bromit	Klorat, iyodat, bromat, Hidrojenperoksit Hipobromöz asit Epoksit Ozonatlar	Aldehitler Ketoasitler Ketonlar Karboksilikasitler

Çizelge 2.5'te belirtilen Dezenfeksiyon Yan Ürünlerinin çok az bir kısmına dair yasal sınırlandırma getirilmiştir. Bunlardan Trihalometanlar (THM), Haloasetik asitler (HAA), bromat, klorit ve klorat içme suyu standartlarında yer almaktadır.

Toplam Trihalometanlar (TTHM) oluşan kloroform ($CHCl_3$), bromodikloroform ($CHBrCl_2$), dibromokloroform ($CHClBr_2$) ve bromoform ($CHBr_3$)'ların toplamı ile elde edilmektedir ve USEPA tarafından belirlenen maksimum kirletici konsantrasyonu 80 µg/L'dir (USEPA, 1998). Avrupa'da uygulanan THM limiti ise 100 µg/L'dır.

Literatürde tanımlanan 9 HAA (HAA9) türü bromoasetikasit ($BrCH_2COOH$, MBAA), kloroasetikasit ($ClCH_2COOH$, MCAA), dibromoasetikasit ($Br_2CHCOOH$,

DBAA), dikloroasetikasit ($Cl_2CHCOOH$, DCAA), bromokloroasetikasit (BrClCHCOOH, BCAA), tribromoasetikasit (Br_3CCOOH, TBAA), trikloroasetikasit (Cl_3CCOOH, TCAA), dibromokloroasetikasit ($Br_2ClCCOOH$, DBCAA) ve bromodikloroasetikasit ($BrCl_2CCOOH$, BDCAA)'tir. Ancak bunların yalnızca 5'ine (HAA5: MCAA, DCAA, TCAA, MBAA, DBAA) ait düzenleme bulunmaktadır ve USEPA toplam HAA5 için maksimum kirletici konsantrasyonunu 60 µg/L (60 ppb) olarak sınırlamıştır (USEPA, 1998).

İnorganik dezenfeksiyon yan ürünlerinden bromat ve klorit için belirlenen limit konsantrasyon USEPA'nın hazırladığı "Stage 1 Disinfectants/Disinfection Byproducts Rule" a göre sırasıyla 10 µg/L (10 ppb) ve 1 mg/L (1 ppm) olarak belirlenmiştir (USEPA, 1998).

Ülkemizde ise dezenfeksiyon yan ürünleriyle alakalı kısıtlı düzenleme bulunmaktadır. İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelikte uygulanacak TTHM konsantrasyonu 150 µg/L belirtilmiş olup 31 Aralık 2012 tarihinden sonra uygulanacak TTHM konsantrasyonu 100 µg/L ve bromat konsantrasyonu 10 µg/L olarak belirlenmektedir (İTASHY, 2005).

Hakkında daha yeni yeni araştırma yapılan N-Nitrosodimetilamin (NDMA) için sınırlamanın ise Dünya Sağlık Örgütü (WHO) ve Kanada tarafından sırasıyla 0,1 µg/L ve 0,009 µg/L olması önerileri getirilmiştir. THM4, HAA5 ve NDMA için Türkiye'de ve dünyada getirilmiş olan standartlar ve direktifler **Çizelge 2.6**'da gösterilmektedir.

Çizelge 2.6: Türkiye'de ve dünyada içme sularında bulunan DYÜ ile ilgi standart ve direktifler.

Dezenfeksiyon Yan Ürünü (DYÜ)	EPA içme suyu standardı mg/L [1]	İçme suyu için WHO kılavuz değerleri direktifi, (mg/L) [2]	Avrupa'da uygulanan içme suyu standardı, 1998 (µg/L) [3]	Kanada içme suyu direktifi, 2008 (µg/L) [4]	Türkiye'de uygulanan içme suyu standardı (µg/L) [5]
Toplam THM (TTHM)	0,08	1	100	0,1	100
Toplam HAA (HAA5)	0,06			0,08	
Bromat	0,01	0,01	10	10	10
Klorit	1,0	0,7	250	1000	
Kloroform		0,3			
Bromodiklorometan		0,06		16	
Dibromoklorometan		0,1			
Broform		0,1			
Bromat	0,01				
NDMA		0,0001		0,009	

2.2.1.1 Klorlama sonucunda oluşan yan ürünler

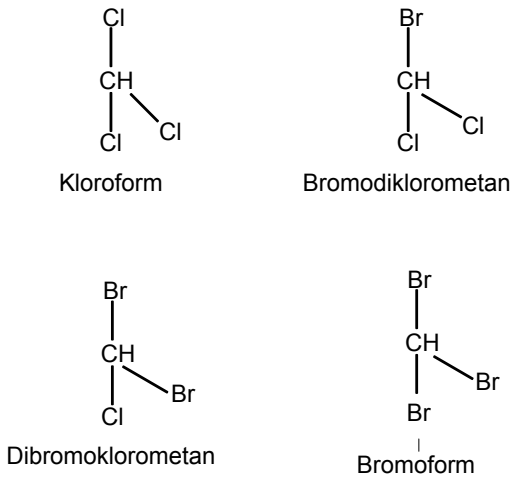
Klorlama sonucunda oluşan baskın DYÜ'leri TTHM'lerdir. Bunun yanında HAA'lar, haloketonlar (HKs), haloasetonitriller (HAN), gliokzallar, aldehitler, kloropikrinler (CP), kloralhidratlar (CH), ve klorlu furanonlar (MX) da su kaynağının yapısında göre oluşabilmektedir.

Klorlama sonucunda oluşan DYÜ'leri su kaynağına ve dezenfeksiyon koşullarına bağlı olarak değişmekle birlikte dominant yan ürün türü olan trihalometanlar (kloroform, bromodiklorometan, dibromoklorometan ve bromoform) oluşmaktadır. Oluşan THM türlerinin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri **Çizelge 2.7**'de ve molekül yapıları **Şekil 2.1**'de verilmektedir. Bu organik yan ürünlerin toplamı TTHM ya da THM4 olarak ifade edilmekte olup kollektif bir parametredir.

[1] USEPA (1998), [2] WHO (2004), [3] European Commission (1998), [4] Health Canada (2010), [5] ITASHY (2005)

Çizelge 2.7: THM türlerinin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri (Url-4)

THM Türü	CAS numarası	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Kaynama Noktası (°C)	Erime Noktası (°C)	log Kow
Kloroform	67-66-3	119,38	61,17	-63,41	1,97
Bromodikloroform	75-27-4	163,83	90	-57	2,00
Dibromokloroform	124-48-1	208,28	121,3 - 121,8	-20	2,16
Bromoform	75-25-2	252,73	149,1	8.69	2,40



Şekil 2.1: Trihalometan (THM) türleri molekül yapıları.

Amonyak içeren içme suyu ve atıksularının klorlanması boyunca oluşan bağlı klorun (kloramin) düşük reaktivitesinden dolayı amonyak azotunun varlığı N-DYÜ oluşumunu artırmakta THM ve HAA gibi dezenfeksiyon yan ürünlerinin oluşumlarında ise azalmaya neden olmaktadır (Wang ve diğ., 2007). Bununla birlikte yalnızca amonyak içeren diğer azotlu bileşikleri içermeyen suların klorlanması sonucunda NDMA oluşmamaktadır (Mitch ve Sedlak, 2002).

Klorlama sırasında iyot içeren DYÜ'leri (i-DYÜ) de oluşabilmektedir. Ancak serbest klor konsantrasyonu arttıkça i-DYÜ konsantrasyonları da azalmaktadır (Goslan ve diğ., 2009).

İçme ve kullanma suyu kaynaklarında brom içeren bileşenlerin bulunması durumunda klorla dezenfeksiyonu sonucunda daha sonra hipobromit iyonuna (OBr^-) ayrışan hipobromöz asiti (HOBr) oluşturur. Ayrıca brom türleri klor gibi amonyakla

reaksiyona girerek bromaminleri oluşturabilir. Brom özellikle içme suyu kaynaklarına deniz suyu girişimi olduğu durumlarda yüksek konsantrasyonlarda bulunabilir ve tipik deniz suları ortalama 50-70 mg/L brom bileşenlerinden oluşur (Randtke, 2005). Ayrıca su kaynaklarında brom içeren maddelerin varlığı bu suların klorlanması sonucunda oluşan klorlu THM türlerinin konsantrasyonlarını azaltmakla birlikte brom içeren THM miktarlarında artmaya sebep olmaktadır (Chen ve Westerhoff, 2010).

2.2.1.2 Kloraminleme sonucunda oluşan dezenfeksiyon yan ürünleri

Klor ile karşılaştırıldığında kloramin dezenfeksiyonu klorlama sonucunda baskın yan ürün olan THM ve HAA'leri azaltacak alternatif bir dezenfektandır (Bougeard ve diğ., 2010). Klor kullanılması sonucu suda oluşan hoş olmayan koku ve tattan dolayı da tercih edilmektedir ve şebeke sisteminde klora oranla çok daha stabildir. Ancak kloraminlerin klordan daha zayıf dezenfektan oluşu suda bulunan patojen organizmaların giderimi için ihtiyaç duyulan kloraminin temas süresi ve dozunu artırmayı gerektirmektedir. Tüm bu avantaj ve dezavantajları birlikte düşünüldüğünde kloraminin ikincil bir dezenfektan olarak kullanılması birçok araştırma sonucunda önerilmektedir (WHO, 2000).

THM ve HAA seviyelerinin düşürülmesi amacıyla klor yerine kloraminin kullanılması içme sularında nitrosaminlerin, haloasetonitrillerin (HAN), halonitrometanların (HNM), haloketonlar (HK) ve siyanojen halidler gibi azot içeren ve insan sağlığı için daha tehlikeli olan dezenfeksiyon yan ürünlerini oluşturmaktadır.

Nitrosaminler ve azot içeren diğer Dezenfeksiyon Yan Ürünleri (N-DYÜ) içme sularında yüksek derecede genotoksik ve sitotoksik oldukları için yasal düzenleme altında bulunan diğer DYÜ (THM'ler ve HAA'ler)'ne göre daha fazla önem arzetmektedirler. N-DYÜ'lerinin sularda bulunuşu su kaynağının atıksular ya da algler tarafından etkilendiği durumlarda artma eğilimi göstermektedir. Dahası bu dezenfektan türünün klor yerine kloramin ile değiştirilmesi THM ve HAA'ler gibi yasal düzenlemesi bulunan DYÜ'lerinin konsantrasyonlarını azaltabiliyorken N-DYÜ'lerinin oluşumunu artırabilmektedir (Wang ve diğ., 2007; Bond ve diğ., 2011).

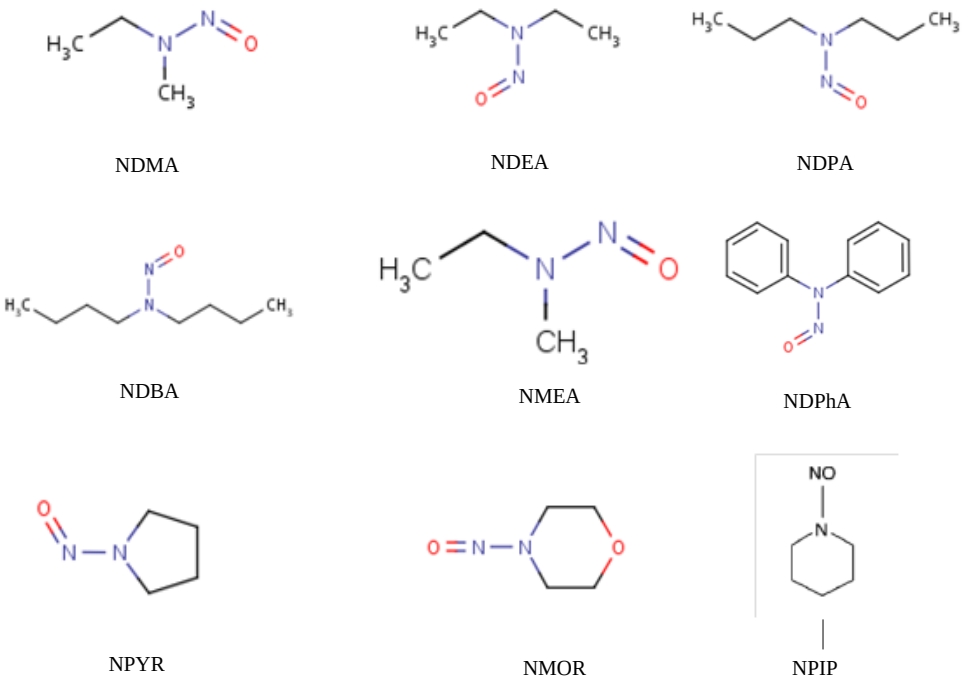
Kloraminleme sonucunda ağırlıklı olarak N-nitrosodimetilamin (NDMA) dezenfeksiyon yan ürünü oluşmaktadır. Moleküler Formülü $C_2H_6N_2O$ olan

N-nitrosodimetilamin olarak bilinen nitrosamin türü dimetilnitrosamin, N,N dimetilnitrosamin, N-metil-N-nitrosometanamin, N-nitroso-N,N,dimetilamin, DMN ve DMNA olarak da bilinmektedir. NDMA sularda tespit edilen tek nitrosamin türü değildir. Diğer bazı nitrosamin türleri de USEPA tarafından mercek altına alınmıştır.

Nitrosaminler 9 temel bileşikten oluşmaktadır: N-nitrosometiletilamin (NMEA), N-nitrosodietilamin (NDEA), N-nitroso-di-n-propilamin (NDPA), N-nitroso-di-n-butilamin (NDBA), N-nitroso-di-fenilamin (NDPhA), N-nitrosopirolidin (NPYR), N-nitrosopiperidin (NPIP) ve N-nitrosomorfolin (NMOR)' dir. Nitrosamin türlerinin molekül yapıları **Şekil 2.2**'de ve NDMA'in kimyasal özellikleri de **Çizelge 2.8**'de verilmiştir (Nawrocki ve Andrzejewski, 2011).

DYÜ olarak NDMA'in tanımlanması yeni olmasına rağmen (Mitch ve Sedlak, 2002; Mitch ve diğ., 2003a), NDMA'nın peynir, soya yağı, et ürünleri ve konserve meyveler gibi gıda maddelerinde ve bira gibi içeceklerde de bulunduğu bilinmektedir (Mitch ve diğ., 2003a). Ayrıca NDMA, sıvı roket yakıtı olan 1,1-dimethylhydrazine (UDMH) üretiminde ve bazı endüstriyel proseslerde antioksidan, yumuşatıcı ya da plastikleştirici olarak da kullanılmaktadır. NDMA, bu maddeyi içeren bromasil, benazolin, 2,4-D, dicamba, MCPA ve mekoprop gibi pestisitlerin kullanılması sonucunda da çevreye yayılabilmektedir (WHO, 2002).

NDMA'nın kendisinin biyolojik ve fotokimyasal süreçlerle degradasyonu mümkün iken NDMA öncü maddelerinin biyolojik dönüşümü pek mümkün olmamaktadır, bu da alıcı ortamdaki NDMA'nın yasal sınırlar altında bulunsa bile NDMA öncü maddelerinin çok daha yüksek konsantrasyonlarda olabileceğini göstermektedir (Pehlivanoğlu-Mantaş ve Sedlak, 2006).



Şekil 2.2: Nitrosamin türlerinin molekül yapıları.

Çizelge 2.8: N-Nitrosodimetilamin (NDMA)'in özellikleri

Nitrosamin	**N-nitrosodimetilamin (NDMA)**
CAS numarası	62-75-9
Formül	$C_2H_6N_2O$
Molekül Ağırlığı (g/mol) (Url-3)	74,08
Log K_{ow}	-0,57
Sudaki Çözünürlüğü (mg/L)	$1{,}00x10^{6}$
Henry Sabiti (atm-m^3/mol)	$1{,}82x10^{-6}$
USEPA kanser sınıflandırması	2A
USEPA MCL(µg/L) (R=10^{-5}ng/L)	0,7

Dezenfeksiyon yan ürünlerine maruziyet çeşitli şekillerde gerçekleşebilmektedir. Doğrudan temas, hava yoluyla soluma, havuz sularına temas ve deri yoluyla emilim sonucunda DYÜ maruziyeti artabilmektedir. DYÜ'lerinin sağlığa etkileri maruziyet şekli, dozu ve canlı organizmanın metabolik aktivitelerine bağlı olarak değişiklik gösterebilmektedir. Ancak çoğu hayvan grupları üzerinde yürütülen çalışmalar Dezenfeksiyon Yan Ürünlerinin bağırsak, böbrek, akciğer ve karaciğerde tümörlere, mezotel hücrelerinde kansere sebep olduğu ortaya çıkmıştır. Ayrıca içme suları, hedef kitlesinin geniş olmasından dolayı içerdiği dezenfeksiyon yan ürünleri halk sağlığı açısından büyük bir önem taşımaktadır. Dezenfeksiyon Yan Ürünlerine uzun

süreli maruz kalmalarının canlılarda mesane ve kolon kanserine sebep olduğu da bilinmektedir (Roberson, 2008).

Farelerin yumurta hücreleri üzerinde yapılan çalışmalarda N-DYÜ'lerinin karbon içerikli olanlara göre (C-DYÜ) hem daha sitotoksik hem de daha genotoksik olduğu bulunmuştur. Yani bu bileşikler hem hücrelere zarar verici ve onların fonksiyonlarını durdurucu iken diğer taraftan da genlere ve DNA'nın yapısına zarar vererek kansere ve mutasyonlara neden olmaktadır (Plewa ve diğ., 2008).

Çeşitli klor dozlarında ve bromür konsantrasyonlarında kromozomal sapma testiyle klorlanmış göl suyundaki organik bromun genotoksisiteye katkısını incelendiği bir çalışmada brom iyonu konsantrasyonları fonksiyonuna bağlı olarak kromozom anormalliklerinin de arttığı ve organik bromun genotoksisiteye büyük katkısının bulunduğunu ortaya koymuştur. Bu çalışmaya göre Toplam Organik Bromit (TOBr) konsantrasyonu uygulanan klor dozundan bağımsız olarak brom iyonu konsantrasyonuna bağlılık göstermektedir ve düşük brom konsantrasyonlarında bile (50µg/L) TOBr'nin kromozomal sapmaya etkisinin %30'dan fazla olduğu görülmüştür, bu yüzden içme suyu kaynaklarındaki düşük brom konsantrasyonlarının göz ardı edilmemesi gerekir (Echigo ve diğ., 2008).

Farklı dezenfektan türlerinin karşılaştırıldığı atıksu üzerinde yapılan başka bir çalışmada ise klor dioksit konsantrasyonundaki artış toksisitede hızlı bir azalmayla sonuçlanmıştır. Ancak dozlanan klor konsantrasyonunun artırılmasının farklı düzeylerde toksisitede artışına sebep olduğu görülmüştür. Bunun sebebi olarak klorun atıksuda bulunan amonyak ile reaksiyona girerek toksisiteyi artırdığı düşünülmektedir. Düşük amonyak azotu konsantrasyonlarında (<10-20 mg/L) klorlama sonucunda toksisite azalırken, yüksek konsantrasyonlarında (>10-20 mg/L) atıksuyun genotoksisitesini artırmaktadır. Amonyak azotunun klordioksit ile reaksiyona girmemesinden dolayı azot miktarındaki artış bakiye klordioksit miktarında artışa neden olmamıştır, ancak klorlama boyunca amonyak azotu serbest klor ile hızlı bir şekilde reaksiyona girdiğinden, bağlı klor (kloramin) miktarında artışa sebep olmuştur (Wang ve diğ., 2007).

2.2.2 THM ve NDMA oluşma mekanizmaları

Yapılan çalışmalar klor uygulanan sistemlerde en yüksek THM4 seviyesine ulaşıldığını göstermiştir. Kloraminleme yapılan sistemlerde oluşan THM4'ün çoğu

sisteme amonyak eklenmesinden önce eklenen serbest klorun teması sırasında oluştuğu düşünülmektedir. Bununla birlikte şebekede kloraminlemenin THM4'ün artışına sebep olup olmaması amonyak ilavesinden önce eklenen serbest klorun temas süresinin uzunluğuna bağlıdır. Temas süresi uzun tutulduğu takdirde THM4 konsantrasyonunda artış görülebilmektedir (Bo ve diğ., 2008; Goslan ve diğ., 2009).

Su kaynaklarında bulunan karbonhidrat, yağ asitleri ve karboksilik asitler gibi organik maddelerin klorla reaktivitesi oldukça düşüktür. Bununla birlikte sitrik asit ve aminoasitler gibi hidrofilik asitler klorla çok çabuk reaksiyona girerek organoklorlu DYÜ'lerinin (THM ve HAA) oluşmasına sebep olmaktadır (Larson ve Rockwell, 1979). Ayrıca klorun çift bağ içeren bileşiklerle gerçekleştirdiği reaksiyonlar da yavaş gerçekleştiğinden su arıtımının değerlendirilmesi açısından önem taşımaktadır (WHO, 2000).

Su kaynaklarında bromun varlığı klorlama reaksiyon mekanizmasını ve THM türleşmesini etkilemektedir (Bo ve diğ., 2008; Ye ve diğ., 2009; Zhang ve diğ., 2011) ayrıca düşük UV absorblayan düşük moleküler ağırlıklı ve hidrofilik Çözünmüş Organik Karbon (ÇOK) fraksiyonlarında brom daha aktif bir biçimde girişim yapmaktadır (Kitiş ve diğ., 2002). Klor suya eklendiğinde HOCl sudaki bromür (Br^-) ile reaksiyona girerek hipobromöz asiti (HOBr) oluşturur ve oluşan HOBr sudaki doğal organik madde ile klorla olduğundan çok daha hızlı bir şekilde reaksiyona girerek brom içeren halometan oluşumunu artırır (Randtke, 2005; Gopal ve diğ., 2007). Genellikle sıcaklıkla birlikte THM artmaktadır ancak brom içeren THM türlerinde sıcaklığın azaldıkça artması söz konusu olmaktadır (Bull ve diğ., 2009).

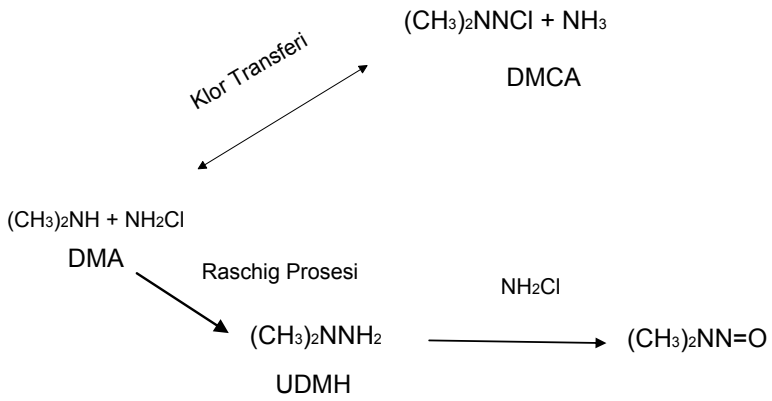
Klorla dezenfeksiyon süresince THM oluşumu iki faza ayrılabilmektedir. Birincisi THM oluşumunun kısa sürede gerçekleştiği başlangıç fazı, ikincisi daha uzun sürede THM oluşumu gerçekleşen daha yavaş fazdır (Bo ve diğ., 2008). Oluşan THM konsantrasyonları ise hızlı gerçekleşen başlangıç fazında yüksek, yavaş gerçekleşen ikinci fazda ise daha düşük olmaktadır.

Klorlama ve kloraminleme sonucunda oluşan DYÜ konsantrasyonlarındaki ve türleri arasındaki farklılık klorun ve monokloraminin farklı reaksiyon mekanizmalarından ve rotasyonlarından kaynaklanmaktadır. Bununla birlikte monokloramin oluşum

mekanizması çok daha komplekstir ve literatürde farklı oluşum yolları önerilmektedir (Bougeard ve diğ., 2010).

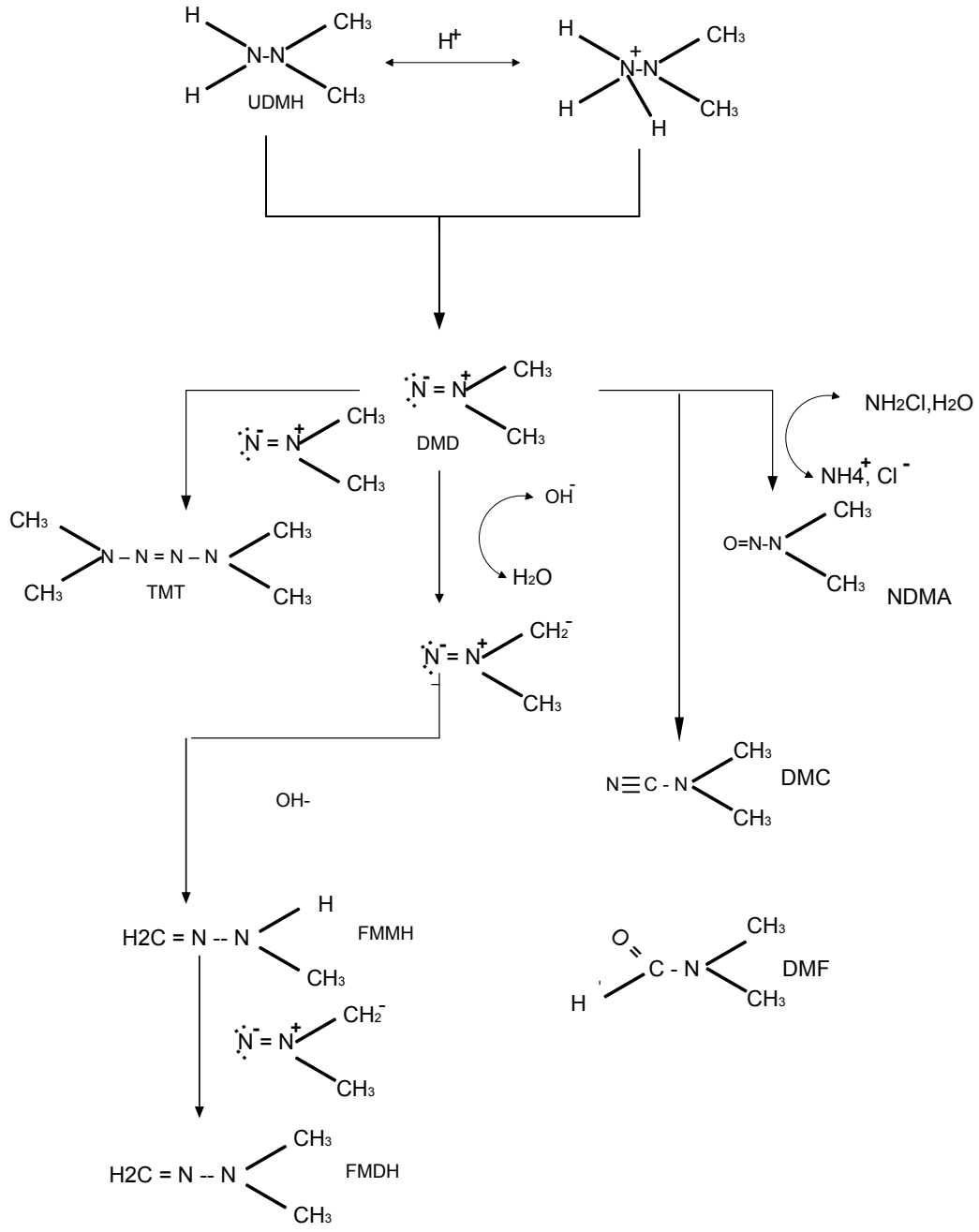
NDMA ve nitrosamin oluşumuyla ilgili önerilmiş farklı oluşma mekanizmaları bulunmaktadır. Bu reaksiyonlar genellikle roket yakıtı olarak kullanılan UDMH (unsymmetrical dimethyl hidrazin)'in oksidasyonu yoluyla, nitrit varlığında ya da DMA'nın azot kazandırma faktörleri yoluyla NDMA oluşturması prensiplerine dayanmaktadır (Choi ve Valentine, 2002; Mitch ve Sedlak, 2002; AWWA, 2005).

Yüzey suları ve atıksular potansiyel NDMA öncü maddesi kabul edilen dimetilamin (DMA) ya da benzeri bileşikleri içerebilmektedir. Bu sebepten kloraminin DMA ile reaksiyonu sonucunda NDMA oluşabilmektedir. Önerilen bu reaksiyon mekanizması Raschig sentezinin geliştirilmiş halidir. Kloraminin DMA ile reaksiyonu sonucunda 1,1-dimetilhidrazin (UDMH) ara ürünü oluşur, UDMH'ın tekrar monokloramin ile oksidasyonu sonucunda NDMA oluşur. Bu reaksiyonlara paralel olarak ta monokloramin ile DMA arasında klor transferi gerçekleşir ki bu basamak reaksiyon kinetiği açısından önem taşımaktadır (Choi ve Valentine, 2002) (**Şekil 2.3**).



Şekil 2.3: NDMA oluşum mekanizması (Choi ve Valentine, 2002)

Önerilen NDMA oluşma mekanizmalarına başka bir alternatif Choi ve Valentine, (2002)'nin önerdiği mekanizmanın Mitch ve Sedlak (2002) tarafından ele alınarak geliştirilmiş halidir. Bu öneri su ve atıksularda bulunabilecek UDMH'ın kloraminlenmesi sonucunda parçalanmasıyla birlikte dimetilsiyanamit (DMC), dimetilformamit (DMF), formaldehit dimetilhidrazon (FDMH), formaldehit monometilhidrazon (FMMH) gibi ara ürünlerle birlikte NDMA oluşmasına dayanmaktadır (**Şekil 2.4**).



Şekil 2.4: Önerilen nitrosamin oluşum mekanizması (Mitch ve Sedlak, 2002)

2.2.3 THM ve NDMA ile ilgili yapılan çalışmalar

Yapılan çalışmalarda en yüksek THM konsantrasyonları genellikle bahar aylarında tespit edilmekle birlikte (Liu ve diğ., 2011) kış aylarında da yüksek konsantrasyonlara rastlanan çalışmalar mevcuttur (Asami ve diğ., 2009). Ayrıca her zaman Toplam THM konsantrasyonu ile Çözünmüş Organik Karbon arasında güçlü bir bağ bulunmayabilir. Organik madde yapısı miktarından çok daha önemli bir parametredir.

Tayvan'da 86 içme suyu arıtma tesisinde yapılan çalışmalarda kış aylarında toplam THM konsantrasyonları 0-99,4 µg/L arasında değişirken yaz aylarında bu değerlerin 0-133,2 µg/L olduğu görülmüştür. Su kalitesindeki değişim THM konsantrasyonlarında da değişime sebep olmuştur (Chang ve diğ., 2010).

İstanbul'daki içme sularının temin edildiği su kaynaklarında yapılan bir başka çalışmada organik maddenin reaktivitesinin kış aylarında en düşük olduğu ve bahar aylarına doğru yükseldiği ortaya konmuştur. 3 farklı içme suyu kaynağından (Terkos, Ömerli ve Büyükçekmece Gölleri) alınan su numunelerinin THMOP konsantrasyonları sırasıyla 258 µg/L, 213 µg/L ve 237 µg/L olarak ölçülmüştür (Uyak ve diğ., 2008).

Türkiye genelinde içme suyu arıtma tesisi çıkışında yapılan incelemelerde, THM konsantrasyonunun 9,9-65,2 µg/l aralığında değiştiği ve bu değerlerin Türkiye'nin batı kesiminde yer alan arıtma tesislerinde, doğudaki tesislere göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir.(Ateş ve diğ., 2005). Türkiye genelindeki 29 baraj gölünde yapılmış çalışmalar sonucunda yıllık ortalama THMOP değerlerinin 21- 189 µg/L (Ateş ve diğ., 2005) ve 16,1-137 µg/L (Sahinkaya ve diğ., 2005) aralığında değiştiği ortaya konulmuştur. THM türleri içerisinde kloroform en baskın tür iken, bromoform en düşük paya sahip bileşen olarak izlenmiştir (Ateş ve diğ., 2005). İstanbul'da 15 ayrı bölgeden alınan musluk suları üzerinde yapılan analizlerde sırasıyla kloroform, bromodiklorometan (BDCM) ve dibromoklorometan (DBCM) türlerinin baskın olduğu gözlemlenmiştir (Uyak, 2006). Ancak, özellikle denize kıyısı olan arıtma tesislerinde dibromokloroform ve bromoform miktarları diğerlerine göre yüksektir (Ateş ve diğ., 2005).

Dağıtım şebekelerinde temas süreleri, saat ve günler mertebesinde olduğundan şebekedeki içme sularında bakiye dezenfektan olup olmaması DYÜ oluşumunu etkileyecektir. Stabilitesi düşük olan DYÜ'lerinin bazıları konsantrasyonlarının azalmasına neden olurken, yavaş reaksiyona giren öncü maddeler ile bakiye dezenfektanın reaksiyonu THM'lerin konsantrasyonunu artan temas süresine bağlı olarak arttırabilmektedir (Bull ve diğ., 2009). Örneğin, serbest klorun temas süresi 5 dakikadan 20 dakikaya çıkarıldığında, THM konsantrasyonu 20 µg/L'den 45 µg/L'ye çıkmıştır (Pope ve diğ., 2006).

Mevsimsel olarak alınan su örneklerinde, kısıtlı sayıda numune ile (20 numune) gerçekleştirilen analizlerde sıcaklık ya da mevsimin NDMA oluşumuna etkide bulunduğunu gösteren sonuçlar çıkmamış (Dillon ve diğ., 2008) ve aynı sonuç Waterloo Üniversitesi tarafından yapılan çalışmada da gözlenmiştir (Valentine ve diğ., 2006). Kış mevsiminde gözlenen nispeten yüksek NDMA konsantrasyonları, NDMA oluşum mekanizmasının mevsimden etkilenmesinden ziyade öncü maddelerin daha iyi korunmasına bağlanmaktadır (Dillon ve diğ., 2008).

Yüksek konsantrasyonlarda NH_3, NO_2, NO_3 ve NDMA öncü maddeleri içeren numuneler dışında klorlanmış örneklerin NDMA oluşma potansiyelleri fazla yüksek değildir. Yüksek NDMA konsantrasyonları serbest klor ve NH_3 arasında gerçekleşen reaksiyon sonucunda oluşan monokloramin ve NDMA öncü maddeleri arasındaki reaksiyondan kaynaklanmaktadır (Asami ve diğ., 2009; Huy ve diğ., 2011). Ayrıca düşük nitrifikasyon gerçekleşen suların klorlanması düşük seviyelerde NDMA oluşumuna, yüksek nitrifikasyon gerçekleşen suların klorlanması ise oldukça yüksek NDMA oluşumuna sebep olmaktadır (Krasner ve diğ., 2009).

NDMA öncü maddelerinin yeraltı suyuna ulaşması sırasında biyodegredasyona uğradığı, adsorbe olduğu ve filtrasyon esnasında uçucu hale geldiği düşünüldüğünden NDMA konsantrasyonları nehir suyu ile karşılaştırıldığında yeraltı suyunda daha düşük konsantrasyonlarda rastlanmaktadır (Huy ve diğ., 2011). Yüzeysel sulardaki NDMA'nın düşük konsantrasyonları kolay fotoliz olma özelliğiyle açıklanmaktadır (Plumlee ve Reinhard, 2007).

Su kaynaklarında bulunan DMA gibi spesifik kirleticilerin varlığı önceki bölümlerde bahsedildiği üzere NDMA oluşumuna sebep olmaktadır. Mitch ve diğ., (2003b)'nin gerçekleştirdiği çalışmada deiyonize suya enjekte edilen 73 µg/L DMA maddesinin 569 ng/L NDMA oluşumuna sebep olduğu görülmüştür. Hesaplanan molar DMA dönüşümü % 0,5'tir. Ayrıca bazı kişisel bakım ürünlerini içeren suların kloraminlenmesi sonucunda % 94'e kadar NDMA dönüşümü olabilmektedir (Shen ve Andrew, 2011).

2.3 Dezenfeksiyon Yan Ürün Oluşumuna Etki Eden Faktörler

2.3.1 Öncü maddeler

2.3.1.1 Doğal organik maddeler (DOM)

Dezenfeksiyon yan ürünlerinin en önemli göstergelerinden biri olan Doğal Organik Maddeler (DOM) genellikle ya Toplam Organik Karbon (TOK) ya da Çözünmüş Organik Karbon (ÇOK) cinsinden ifade edilmektedir (Bekbölet, 2009). DOM ile içme suyu arıtımında kullanılan dezenfektanların arasında gerçekleşen karmaşık reaksiyonlar sonucunda DYÜ'leri oluşmaktadır (Iriarte-Velasco ve diğ., 2007). Oluşan DYÜ'lerinin öncü maddeleri olarak kabul edilen DOM'lerin çözünmüş ya da kolloid halindeki fraksiyonları mevcuttur (Kitiş ve diğ., 2002). DOM dezenfektanlarla hızlı bir şekilde reaksiyona girerek halojen içeren ya da içermeyen DYÜ'lerini oluşturur. DOM fraksiyonlarının ve karakteristiklerinin değişimi su kaynağının kökenine bağlı bir özellik olmakla birlikte mevsimsel değişimler, mikroorganizma kaynaklı çeşitlilik, insan aktivitesi türü (tarım ve endüstriyel faaliyetler gibi) ve suyun ötrofikasyon durumu gibi çeşitli çevresel etkenler DOM kompozisyonunu değiştirdiğinden DYÜ'lerinin de tür ve konsantrasyonlarında değişim meydana getirmektedir (Matilainen ve Sillanpää, 2010; Lin ve Wang, 2011).

Doğal Organik Maddeler suda yaşayan organizmalardan, toprak yapısı ve bitkisel kalıntılarından kaynaklanan çeşitli organik molekül, hümik madde, protein, karbonhidrat, karboksilik asit, aminoasit ve hidrokarbonlardan oluşan heterojen bir karışımıdır (Kitiş ve diğ., 2001; Kitiş ve diğ., 2002;). Bu maddelerin yapılarındaki organik asitlerin (Ör: Hümik asitler (HA) ya da fülvik asitler (FA)) DYÜ oluşumuna katkısı alifatik bileşenlerine göre çok daha yüksek olmaktadır (Zhang ve diğ., 2011). Yüzeysel sularda bulunan Doğal Organik Maddelerin büyük kısmını oluşturan hümik maddeler negatif iyon yüklü amfifatik (hem hidrofilik hem hidrofobik kısım) yapıdadırlar. Hümik maddeler yüksek pH'larda daha yüksek çözünürlüğe ve daha düz zincir yapısına sahip maddelerdir (Schäfer ve diğ., 2000). Doğal sulardaki Toplam Organik Karbon (TOK) seviyeleri 1-40 mg/L arasında değişmekte ve hümik ve fülvik asitlerin TOK'a katkısı yaklaşık %40 ile %80 arasında olabilmektedir (Kitiş, 2001).

Doğal Organik Maddeler DYÜ oluşumunu iki şekilde etkileyebilmektedir. Bir taraftan DOM artışı DYÜ öncü madde artışına sebep olabilmekte ve DYÜ'leri de artabilmekte diğer taraftan da DOM artışıyla birlikte şebekede hedeflenen bakiye

klora ulaşılabilmesi için klor ihtiyacının artarak DYÜ oluşumunun artmasına sebep olabilmektedir (Xie, 2004). Doğal Organik Maddeler suyun kalitesini tat, renk ve koku açısından bozabilmektedir. Sulardaki artışı koagülant ve dezenfektan dozlarının artırılmasına sebep olur ve su şebekesinde hem biyolojik gelişmeyi tetikler hem de ağır metal ve adsorbe edilen organik kirleticilerin seviyesini artırır (Matilainen ve Sillanpää., 2010).

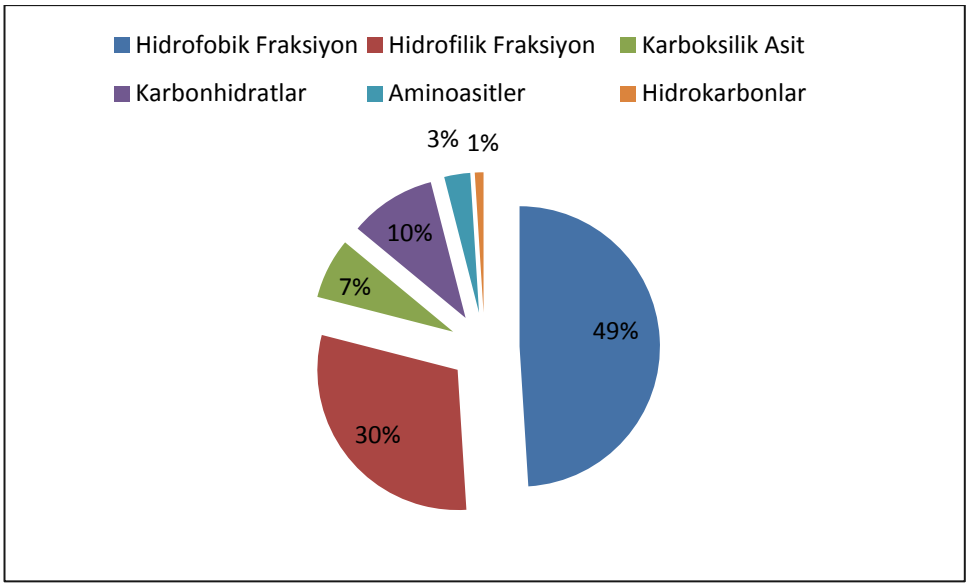
Ayrıca algler yüzeysel sularda bulunan Çözünmüş Organik Azot (ÇOA) ve Çözünmüş Organik Karbon (ÇOK) bileşiklerini metabolik reaksiyonlarında kullanarak ÇOA ve ÇOK artması ya da azalmasına katkıda bulunabilmekte (Chen ve diğ., 2009) ve bu yüzden DYÜ oluşumuna doğrudan etkileyebilmektedir.

Doğal Organik Madde Fraksiyonları

Doğal Organik Maddelerinin yapıları henüz tam anlamıyla ortaya konulamamakla birlikte kompozisyonunu belirlemeye yönelik geliştirilen fraksiyonasyon/izolasyon çalışmaları genelde Reçine Adsorbsiyonu (RA) ve Ultrafiltrasyon (UF) ile fraksiyonasyon üzerinde yoğunlaşmaktadır (Wei ve diğ., 2008). DOM'un yapısının bilinmesine yönelik çalışmalar arıtma sistemlerinde kullanılacak en uygun teknolojinin seçilmesine yardımcı bir strateji haline gelebilecektir (Chow ve diğ., 2008).

a) Reçine Adsorpsiyonu

Polaritelerine göre DOM fraksiyonları 3 ana gruba ayrılabilmektedir. Bunlar Hidrofobik fraksiyon (Hfo), Transfilik fraksiyon (Tfi) ve Hidrofilik (Hfi) fraksiyonlardır. Hidrofobik fraksiyon genellikle karboksilik ve fenolik (hümik asitler ve fülvik asitler) fonksiyonel gruplarından, transfilik fraksiyon hidrofobik kısma göre daha düşük aromatik karbon içeriğinden ve hidrofilik kısım ise hümik fraksiyon olmayan amino asit ve polisakkarit gruplarından oluşmaktadır (**Şekil 2.5**). Doğal Organik Maddelerin doğal sulardaki dağılımı gösterilmektedir (Zularisam ve diğ., 2011).



Şekil 2.5: Doğal sulardaki DOM' ların dağılımı (Zularisam ve diğ., 2011)

Bununla birlikte farklı adsorplama özelliklerindeki reçinelerin kullanılmasıyla farklı fraksiyonların (Hidrofobik asit (HoA), hidrofobik nötral (HoN), hidrofobik baz (HoB), hidrofilik asit (HiA), hidrofilik nötral (HiN) ve hidrofilik baz (HiB)) oluşturulması da mümkün olabilmektedir (Zhan ve diğ., 2011). Hidrofilik ve hidrofobik fraksiyonların baskınlığı su kaynağına göre değişken bir parametredir (Wei ve diğ., 2008; Chen ve diğ., 2009).

b) Moleküler Ağırlık Fraksiyonasyonu

Moleküler Ağırlık Fraksiyonu (Ultrafiltrasyon (UF)) farklı çapta membran filtreler kullanılarak doğal organik maddelerin molekül ağırlıklarına göre fraksiyonlarına ayrılmasını mümkün kılabilmektedir. Membran filtreler gözenek çaplarına göre ayrılmaktadır (30 kDa, 10 kDa, 5 kDa, 1 kDa ve 0,5 kDa gibi). Moleküler ağırlık fraksiyonları da su kaynağına bağlı bir özellik olduğundan su kaynaklarının tümü için baskın fraksiyonu tanımlamak değildir.

Moleküler ağırlık fraksiyonlarında genel trend ÇOK fraksiyonundaki molekül büyüklüğü arttıkça DYÜ oluşturan öncü maddelerin reaktivitesinin de arttığına yöneliktir (Kitiş ve diğ., 2002).

DOM'lerin yapılarındaki aromatik içerik hakkında bilgi veren SUVA (Spesifik Ultraviyole Absorbsiyonu) parametresi DOM karakterizasyonunda kullanılan bir diğer parametredir. 254 nm dalga boyundaki absorbans değeri (UV_{254}) Toplam Organik Karbon içeriğine oranlanarak elde edilen SUVA parametresi aromatik

yapıdaki hümik madde içeriği hakkında bilgi verir. Yüksek SUVA değerleri daha yüksek DYÜ oluşumunu göstermektedir (Bekbölet, 2009). Yüksek SUVA değerlerine (≥ 4L/mg ÇOK) sahip doğal su kaynaklarında hidrofobik, aromatik ve yüksek molekül ağırlıklı içerik daha baskın iken düşük SUVA'ya (≤ 2-3 L/mg ÇOK) sahip suların hidrofilik, hümik olmayan ve düşük molekül ağırlıklı içeriğinin daha dominant olduğu görülmektedir (Ateş ve diğ., 2009).

Organik bileşiklerin tanımlanmasında kullanılan bir diğer yöntem Fourier Transform Infrared (FTIR) analizidir. Bu analiz belirli absorbsiyon bandı aralığında organik bileşiklerin molekül yapıları ve kimyasal bağları hakkında bilgi vermektedir. Zhang ve diğ., (2011)'nin yaptığı çalışmada hidrofobik organik fraksiyonların (HoA ve HoN) da 1380-1450 cm^{-1} absorbsiyon bandında alifatik yapıları içerdiği, dahası HoA fraksiyonunun 1600 cm^{-1} absorbsiyon bandında daha fazla C=C ve C=O bağlarına sahip yapılara ve daha fazla DYÜ (TTHM ve THAA) oluşturma eğilimi gösterdiği ortaya konulmuştur. HiA fraksiyonları ise daha fazla C-O yapılarını içermektedir.

Yüzeysel sularda çözünmüş halde bulunan organik azot bileşikleri de DYÜ öncü maddeleri gibi bir davranış göstermektedir. Çözünmüş azot fraksiyonasyonuna yönelik geliştirilen çalışmalar Doğal Organik Maddelerde bulunan çoğu organik azot türünün proteinlerden ve aminoasitlerden oluştuğu kabulüne dayanmaktadır. Proteinler, peptitler ve aminoasitler gibi organik azotça zengin bu bileşiklerin pH>10'da makroporlu stiren/divinilbenzen XAD-1 ve XAD-4 reçinelerinin kullanımıyla adsorplanabilmesi mümkün olmaktadır (Leenheer ve diğ., 2007).

Tıpkı DOM'lerin yüzeysel sularda < 1 kDa fraksiyona sahip kısmının baskın olması gibi Çözünmüş Organik Azot (ÇOA) ta benzer bir eğilim göstermektedir (Xu ve diğ., 2011). ÇOA bileşikleri 10 kDa membran filtreden geçebilmektedir ve atıksularda molekül ağırlığı 1 kDa' dan daha düşük hidrofilik olan kısım ÇOA'un % 67±24' ünü oluşturabilmektedir (Pehlivanoğlu-Mantaş ve Sedlak, 2008). Çözünmüş Organik Azot ve türleri yalnızca su/atıksuların arıtılabilirliği açısından değil aynı zamanda alıcı ortamda bulunabilecek alg türlerinin gelişimi açısından da önem taşımaktadır (Pehlivanoğlu-Mantaş ve Sedlak, 2006).

NDMA öncü maddeleri ÇOA gibi benzer karakteristiğe sahip değillerdir bunun yanında NDMA öncü maddelerinin konsantrasyonlarının ultrafiltrasyon işleminden önce ve sonra birbirine yakın olması ÇOA fraksiyonlarındaki NDMA öncü

maddelerinin membran filtreden doğrudan geçebildiğini göstermektedir. Bu da çözünmüş halde bulunan NDMA öncü maddelerinin <1kDa'dan daha düşük bileşiklerden oluştuğunu göstermektedir (Pehlivanoğlu-Mantaş ve Sedlak, 2008).

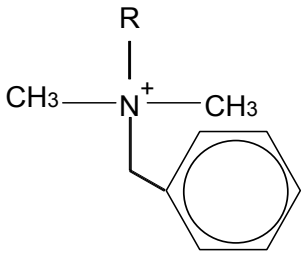
Düşük SUVA'ya sahip düşük moleküler ağırlıklı ve hidrofilik ÇOK fraksiyonlarında bromür daha aktif bir biçimde girişim yaptığından oluşabilecek DYÜ'lerinin türleşmesine etki etmektedir (Kitiş ve diğ., 2002).

2.3.1.2 Spesifik öncü maddeler

Dezenfeksiyon yan ürünlerinin oluşumunda su kaynaklarında bulunan doğal organik madde kompozisyonu kadar öncü maddelerin varlığı da oluşabilecek DYÜ'lerini etkileyebilmektedir. Örneğin organik maddelerin tümü THM öncü maddesi gibi davranabiliyorken, NDMA öncü maddeleri amonyak, diğer bazı azot içeren bileşikler ve hümik maddeler de olabilmektedir. Atıksu bünyesinde bulunan ilaç ya da kişisel bakım ürünleri gibi antropojenik kaynaklı mikrokirleticilerin içme suyu kaynaklarına girişim yapması DYÜ karakterini de etkilemektedir. Bu çalışmada öncü madde olarak Alkil Dimetil Benzil Amonyum Klorür ya da Benzalkonyum Klorür (ADBAC ya da BKC) ve N-Dodesil-N,N-dimetil-3-amonyo-1-propansülfonat tuzu (3-N,N-DAPSIS) seçilmiştir.

a) Benzalkonyum Klorür (BKC)

Molekül ağırlığı 365,5 g olan Alkil Dimetil Benzil Amonyum Klorür (ADBAC) olarak da isimlendirilen Benzalkonyum Klorür (BAC ya da yaygın olarak BKC) 8 ve 18 karbon zinciri uzunluğundaki kuarterner amonyum bileşiklerinden (QAC) oluşan alkil bir gruptur (**Şekil 2.6**). Kuarterner amonyum bileşikleri olan katyonik yüzey aktif maddeler dezenfektan olarak kullanılan endüstriyel kimyasallardır (Ferk ve diğ., 2007). Antimikrobiyal, antiseptik, algisit, bakteriyosit, tüberkülosit, mollusit, pestisit, fungisit, insektisit ve rodentisit kullanımlarının yanında tarımsal ve medikal alanlarda, besin depolamasında, endüstriyel proses ve donanımlarda, deodorantlarda, kerestelerin korunumu ve yüzme havuzlarında da kullanılmaktadır. Ayrıcca termometrelerin dezenfeksiyonunda, sabunlarda ve anyonik deterjanlarda bakterileri öldürmek amacıyla kullanılır (USEPA, 2006; Świercz ve diğ., 2008).



Şekil 2.6: Benzalkonyum Klorür'ün Moleküler Yapısı

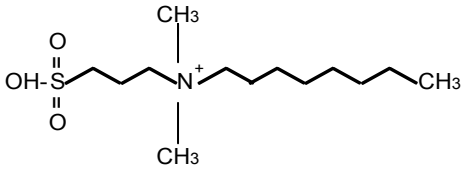
BKC gram pozitif ve negatif bakterilerin, virüslerin ve alglerin inaktivasyonunda da kullanılmaktadır (Bjergbaek ve diğ., 2008). Fareler üzerinde yürütülen çalışmalarda kanserojen ve mutajen olarak bulunmamıştır, ancak androjen, tiroid ve östrojen hormon sistemlerini etkilediği için Endokrin Sistemini Bozucu Kimyasallar (Endocrine Disruptor Chemicals) olarak sınıflandırılmaktadır (USEPA, 2006).

Abiyotik koşullar altında ve pH 5-9 aralığında stabil bir madde olan BKC'nin pH 9'da hesaplan yarı ömrü 379 gün iken, pH 5 ve 7'de 150-183 gün arasındadır ve sucul yaşama zarar vermektedir. pH 7'de fotodegredasyona karşı stabildir (USEPA, 2006).

Biyodegredasyon çalışmalarına göre BKC 13 gün içerisinde % 60 karbondioksite dönüşebilmektedir. Toprakta hareketsiz olup toprak türüne bağlı olarak güçlü bir şekilde bağlanma eğilimi gösterdiğinden yeraltı veya yüzeysel sularda bulunması beklenmemektedir (USEPA, 2006).

b) 3-N,N-DAPSIS

Molekül ağırlığı 279,45 g olan alkan sülfonat (C_3-C_{18}) ailesinden gelen N-Dodesil-N,N-dimetil-3-amonyo-1-propansülfonat tuzu (3-N,N-DAPSIS) deterjanlarda kullanılan zwitteriyonik (hem pozitif hem de negatif) yüklü antimikrobiyal bir bileşiktir (**Şekil 2.7**). Sularda proteinler gibi biyolojik makromoleküler yapıları çözen biyosiddir. Molekül formülü $C_{13}H_{29}NO_3S$ olan 3-N,N-DAPSIS'in Anzergent 3-12, Zwitterionik 3-12 ve Sülfobetaine 3-10(SB 3-10) gibi eş anlamları mevcuttur ve bu çalışmada yalnızca 3-N,N-DAPSIS olarak adlandırılacaktır.



Şekil 2.7: 3-N,N-DAPSIS'in moleküler yapısı

Dezenfeksiyon yan ürünü oluşma potansiyeli testleri BKC'nin ve 3-N,N-DAPSIS'in önemli miktarlarda hem NDMA gibi nitrosaminlerin öncü maddesi hem de yüksek miktarlarda halojenli yan ürün oluşturdukları görülmüştür. Dezenfeksiyon işlemi sırasında klorlama için 70 mg/L ve kloraminleme için 70 mg/L konsantrasyonları kullanılmıştır. Klorlama (Sodyumhipoklorit ile) sonrasında 1mM BKC 12216,7 ±7462,9 ng/L NDMA oluşma potansiyeline sahipken 1 mM 3-N,N-DAPSIS 201,4±131,0 ng/L konsantrasyonunda NDMA oluşturma potansiyeline sahiptir. Yine klorlama sonrasında 1 mM'lık öncü madde konsantrasyonlarında THM oluşum potansiyelleri sırasıyla 2713,3 ± 144,6 ve 1350,8 ± 66,3 µg/L olmaktadır. Her iki öncü maddenin klorlama ve kloraminleme sonucunda oluşturdukları THMOP ve NDMAOP sonuçları verilmiştir (**Çizelge 2.9**)(Chang ve diğ., 2011a).

3-N,N-DAPSIS ve BKC'nin yüksek dezenfeksiyon yan ürün oluşma potansiyelinin serbest klora olan düşük ihtiyacından kaynaklandığı düşünülmektedir. Klor ihtiyacı daha yüksek olan öncü maddelerin (arginine ve glisin) çok daha düşük miktarlarda DYÜ oluşturduğu gözlemlenmiştir. 3-N,N-DAPSIS ve BKC deterjan ve dezenfektan olarak sık kullanım alanlarına sahip olduğundan potansiyel bir DYÜ olarak düşünülmektedir. BKC ve 3-N,N-DAPSIS hem negatif hem de pozitif yüklü (zwitterionik) dezenfektan ve deterjan olarak kullanılmaktadır (Chang ve diğ., 2011b)

Çizelge 2.9: Farklı 3-N,N-DAPSIS ve BKC konsantrasyonlarında farklı dezenfektanların oluşturduğu THM ve NDMA öncü madde konsantrasyonlar (Chang ve diğ., 2011a)

Öncü madde	**0,1 mM konsantrasyonunda**		**1 mM konsatrasyonunda**	
	THMOP (µg/L)	NDMAOP (ng/L)	THMOP (µg/L)	NDMAOP (ng/L)
NaOCl ile	Ort±Std.Sapma	Ort±Std.Sapma	Ort±Std.Sapma	Ort±Std.Sapma
3-N,N-DAPSIS	73.0 ± 18,1	59.5 ± 18,5	1350.8 ± 66,3	201.4 ± 131,0
BKC	297.4 ± 10,1	285.5 ± 29,4	2713.3 ± 144,6	12216.7± 7462,9
NH_2Cl ile				
3-N,N-DAPSIS	118.7 ± 2,6	1155.3 ± 7,3	108.2 ± 2,8	651.8
BKC	120.1± 6.3	162725.3 ± 44134,2	332.2 ± 17.5	202632.7 ± 52729,4

Chang ve diğ., (2011a)'nın yaptığı çalışmada 0,1 mM konsantrasyonundaki öncü maddenin 70 mg/L klorlama sonucunda oluşan THMOP'ne mol başına BKC'nin yüzde olarak etkisi 2,5 ve 1 mM BKC konsantrasyonunda da yaklaşık %2,3 olarak bulunmuştur. Ancak 70 mg/L kloraminleme sonucunda oluşan THMOP konsantrasyonuna 0,1 mM ve 1 mM konsantrasyonlarındaki BKC'nin mol başına etkisi 1,0 ve 0,1 olarak hesaplanmıştır. Yüksek öncü madde konsantrasyonu Toplam THM oluşma potansiyelinin düşürmektedir.

Sonuçlar 3-N,N-DAPSIS için değerlendirildiğinde, 0,1 mM 3-N,N-DAPSIS'in aynı şartlarda klorlanması sonucunda mol başına 3-N,N-DAPSIS'in THMOP'ne yüzde katkısı 6,1 ve 1 mM 3-N,N-DAPSIS'inmol başına THMOP'ne katkısı ise 1,1 olarak hesaplanmıştır. Aynı şekilde aynı şartlarda kloraminleme sonucunda 0,1 mM 3-N,N-DAPSIS % 1,0 ve 1 mM 3-N,N-DAPSIS % 0,1 THMOP'ne etki ettiği hesaplanmıştır.

Chang ve diğ., (2011a)'nın gerçekleştirdiği çalışmada hesaplanan NDMAOP % dönüşümü **Çizelge 2.10**'da gösterilmektedir.

Çizelge 2.10: Farklı konsantrasyonlardaki öncü maddelerin NDMAOP % dönüşüm değerleri (Chang ve diğ., 2011a)

	0,1 mM konsantrasyonunda		1 mM konsatrasyonunda	
Dezenfektan	BKC	3-N,N-DAPSIS	BKC	3-N,N-DAPSIS
NaOCl ile	0,08	0,001	3,3	-
NH_2Cl ile	44,0	0,02	54,8	0,01

2.3.2 Dezenfeksiyona yan ürünü oluşumuna etki eden diğer parametreler

Dezenfeksiyon işlemi sonucu ortaya çıkan dezenfeksiyon yan ürünlerinin oluşumu DOM ve spesifik öncü maddeler dışında çok sayıda faktöre bağlıdır. Bu faktörlerin başlıcaları pH, Cl_2/N oranı, mevsimsel değişimler ve sıcaklık, bromür konsantrasyonu, antropojenik kirleticiler, su arıtma ve dağıtma sistemlerinin özellikleri, arıtma sırasında dezenfektanla reaksiyon verecek kimyasal maddelerin kullanımı (polimerler gibi), kullanılan dezenfektan türü (klor, kloramin, ozon, klordioksit gibi) ve temas süresi olup detaylı bilgiler aşağıda verilmiştir.

2.3.2.1 pH

pH kloraminlerin türleşmesine etki etmektedir. Klor çözeltisine amonyak eklenmesi sonucunda oluşacak olan monokloramin, dikloramin ve trikloramin formlarının konsantrasyonları pH'a bağlıdır. Trikloramin diğer türlere kıyasla çok daha uçucudur ve suyun pH'ı 8'in altına düştüğü zaman çok çabuk bir şekilde buharlaşır (Bull ve diğ., 2009). Ayrıca 8'in altındaki pH'larda dikloramin oluşumu gözlendiğinden monokloramin eldesi için 8 üzerindeki pH'larda çalışılması gerekmektedir. 8'in altındaki pH'larda NDMA oluşumu güçlü bir şekilde monokloramin konsantrasyonuna bağlıdır (Le Roux ve diğ., 2011). Evsel atıksu arıtma tesisi çıkış suyunun kloraminlenmesi ile NDMA oluşumunda, ortamda dikloramin türünün bulunması halinde monokloramine kıyasla 10 kat fazla NDMA oluştuğu izlenmiştir (Schreiber ve Mitch, 2005). Benzer bir şekilde, pH'ın kloraminleme ile oluşan NDMA konsantrasyonları üzerine etkisi karşılaştırıldığında; pH 6,7'de daha yüksek bir NDMA konsantrasyonu elde edilmiştir. Bunun sebebi olarak dikloramin konsantrasyonunun pH 6,7'de 0,38 mM iken pH 9'da 0,01 mM görülmektedir (Chen ve Young, 2009).

Bunların yanında pH' ın NDMA öncü maddelerinin (DMA gibi) türleşmesinde etkili olduğu gibi aynı zamanda ara ürünlerin oluşumunda önemli bir rolü olabileceği düşünülmektedir (Choi ve Valentine, 2002).

Klorun suya eklenmesi sonucunda oluşan hipokloröz asit ($HOCl$) ve hipoklorit iyonunun (OCl^-) reaktivitesi de pH'la etkilenmektedir. Bu sebeple yan ürünlerin oluşumu da pH tarafından etkilenmektedir (Bull ve diğ., 2009). pH 8 civarında oluşan THM konsantrasyonu pH 6'da oluşandan daha fazla olmaktadır (Shan ve diğ., 2012). Alkali ortamda OCl^-, ClO_3^-'ye dönüşür ve bu dönüşüm sonucunda hem

sudaki dezenfaktan miktarı azalır hem de suya istenmeyen bir yan ürün olan ClO_3^- karışmış olur.

pH, Klorlanmış sularda önemli miktarlarda bulunabilen ve uçucu olmayan toplam organik halojenleri temsil eden bir parametre olan TOX'a etki etmektedir. Sularda bulunan organik karbonun halojenleşme verimi en yüksek HOCl'nin pKa'sının altındaki pH'larda gerçekleşmektedir. Bu sebepten net TOX oluşumu pH arttıkça azalma eğilimi göstermektedir (Bull ve diğ., 2009).

2.3.2.2 Cl_2/N oranı

Cl_2/N oranı hem klor dezenfeksiyonu hem de kloramin dezenfeksiyonu açısından önem taşımaktadır. Klor, amonyak içerikli sulara uygulandığında oluşan bağlı klor dezenfeksiyon işleminin verimini doğrudan etkilemektedir. Kloraminleme işleminde ise oluşturulması hedeflenen monokloramin genellikle 5:1'den düşük Cl_2/N oranlarında oluşumu gözlenmektedir. Oran arttıkça dikloramin oluşmaya başlar (Shen ve Andrews, 2011). Ayrıca Cl_2/N oranı arttıkça kloraminin indirgeme yükseltgeme potansiyeli düştüğünden dezenfeksiyon verimi azalmakta ve oran 2:1'i aştığında dikloramin oluşumu gözlenmektedir (Randtke, 2005).

Çalışmalar Cl_2/N oranı arttıkça DYÜ oluşumunun da arttığını göstermektedir. Ayrıca bu artış monokloramin/klor oranındaki değişimden de kaynaklanabileceği düşünülmektedir (Zhang ve diğ., 2011).

2.3.2.3 Sıcaklık

Doğal Organik maddelerin reaktivitesine etki eden diğer bir etken sıcaklıktır (Uyak ve diğ., 2008; Bull ve diğ., 2009). Dezenfeksiyon yan ürünleri ve oluşma potansiyelleri mevsime bağlı değişkenlik göstermektedir (Chen ve diğ., 2008) ancak genel kanı sıcaklık arttıkça DYÜ'lerinin de arttığına yöneliktir (Chang ve diğ., 2011a). Düşük sıcaklıklarda DYÜ reaktivitesi de düşük olmaktadır. Türkiye'de 3 baraj gölü ve 3 arıtma tesisi suları üzerinde yürütülen çalışmalarda en düşük THM oluşma potansiyelinin (THMOP) kış aylarında olduğu ve baharla birlikte konsantrasyonlarının arttığı ve güz mevsiminde maksimum değerine ulaştığı belirtilmektedir. Mevsimsel değişimin hem TOK kompozisyonundaki değişime hem de hümik maddelerin toprak yüzeylerinden akışla suya karışarak su kaynaklarının hidrofobik içeriğinin artmasına sebep olmaktadır (Uyak ve diğ., 2008). Ayrıca bahar aylarında sıcaklıkların yükselmesiyle birlikte uygulanan klor dozunun artması

THM'lerin yanında diğer DYÜ'lerinin de artışına sebep olabilmektedir (Liu ve diğ., 2011).

Ancak Türkiye'de farklı içme suyu kaynaklarında yapılan çeşitli çalışmalar sonucunda TTHM konsantrasyonlarının en yüksek seviyelerinin yaz mevsiminde (Tokmak ve diğ., 2004), kış mevsiminde (Ateş ve diğ., 2007a; Şahinkaya ve diğ., 2005; Goslan ve diğ., 2009) ya da sonbaharda (Chen ve diğ., 2008) ölçüldüğü çalışmalar da mevcuttur.

Bu sonuçlara göre, her ne kadar yapılan çalışmalar mevsimsel olarak TTHM oluşumunun farklı olduğunu gösterse de, değerlendirmede, farklı DYÜ konsantrasyonlarının sadece sıcaklık farkı ile açıklanamayacağı ve mevsimsel olarak sudaki DOM'nin yapısının ve miktarının da değiştiği göz önünde tutulmalıdır.

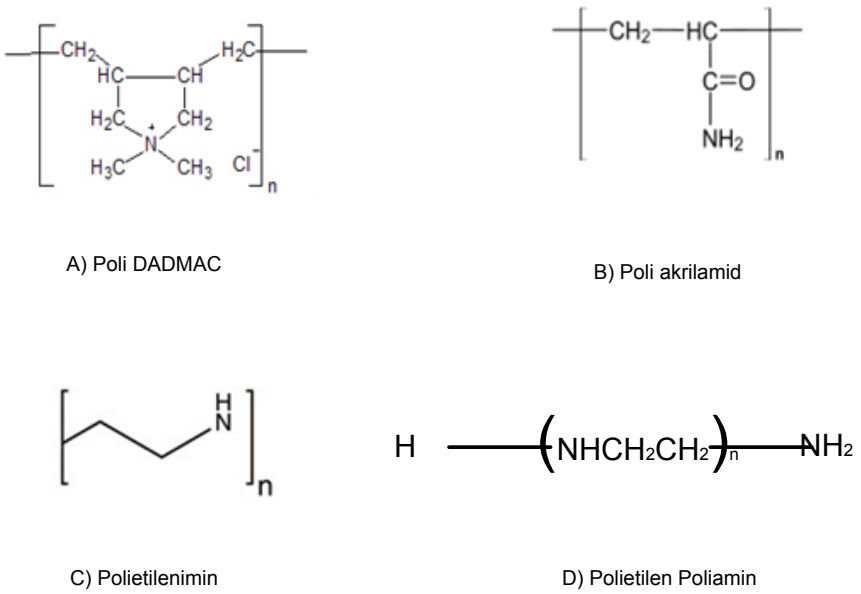
pH, Cl_2/N oranı ve sıcaklık dışında NDMA ve THM oluşumları havza alanındaki endüstriyel, tarımsal ve insani faaliyetlerin çeşitliliğine göre de farklılık gösterebilmektedir. Ayrıca aynı havza alanında mevsimsel olarak organik madde yapısı değiştiğinden yan ürün türü farklılık gösterebilir. İnsani faaliyetlerin etkisi büyük olabilir ancak nüfus fazlalığı ile NDMA arasında güçlü bir bağ olmayabilir. (Asami ve diğ., 2009).

Klorlu dezenfeksiyon yan ürünlerinin içme suyu sistemlerinde oluşmasına neden olan doğal organik maddelerin zenginleştirilmiş koagülasyon ve aktif karbon filtrasyonu gibi fizikokimyasal prosesler ile etkili bir şekilde giderilerek kontrol altına alınabilmesi mümkün olabilmektedir (Matilainen ve Sillanpää, 2010; Sedlak ve Gunten, 2011). Zenginleştirilmiş koagülasyon, DYÜ'lerin kontrol altına alınabilmesinde tipik koagülasyon prosesine göre daha etkili olmaktadır ancak zenginleştirilmiş koagülasyondan sonra kalan organik madde yüksek dozlarda klorla dezenfekte edildiğinde önemli miktarlarda DYÜ oluşturabilmektedir (Xiao ve diğ., 2010).

Konvansiyonel su arıtma tesislerindeki arıtma teknolojileri genellikle yüksek molekül ağırlıklı ve zengin aromatik yapı içerikli hidrofobik organik maddelerin gideriminde etkilidir ancak düşük molekül ağırlıklı ($\leq$1000 Da) hidrofilik kısmın giderilememesi DYÜ'lerinin asıl kaynağının bu bileşikler olduğunu göstermektedir. Ayrıca daha az aromatik karaktere sahip düşük molekül ağırlıklı hidrofilik bileşiklerin bromür ile daha kolay etkileşerek daha toksik özelliklere sahip bromlu

DYÜ oluşumuna sebep olmaktadır (Kristiana ve diğ., 2010; Chang ve diğ., 2001). Koagülasyon prosesi yüksek molekül ağırlıklı hidrofobik DOM fraksiyonlarının gideriminde hidrofilik ve düşük molekül ağırlıklı olan kısma göre daha etkili bir şekilde giderilebilmektedir (Matilainen ve Sillanpää, 2010).

Su arıtımında kullanılan teknoloji ve prosesler de NDMA oluşumunu etkileyebilmektedir. Örneğin koagülant olarak kullanılan azot bazlı polielektrolitlerin NDMA oluşumuna katkısı büyük olabilir. Kullanılan katyonik polimerlerden bazılarının yapıları **Şekil 2.8**' de gösterilmektedir (AWWA, 2005).



Şekil 2.8: Su arıtımında kullanılan katyonik polimer türleri

Su arıtımında kullanılan bir çok ön arıtma prosesi alglerin, $NH_4^+ - N$ ve organik maddelerin miktarını azaltarak C-DYÜ ve bazı N-DYÜ'lerin giderimini sağlayabilmektedir ancak Biyolojik Temas Oksidasyonu (Biologically Contact Oxidation) sudaki Çözünmüş Organik Azot konsantrasyonunu artırarak N-DYÜ'lerinin artışına sebep olabilmektedir (Chu ve diğ., 2011).

İçme suyu kaynaklarında doğal olarak bulunan mikroorganizmaların varlığı da dezenfeksiyon yan ürünlerinin oluşumuna sebep olabilmektedir. Farklı alg türleri üzerinde yapılan çalışmalarda yetiştirilen kültürler tarafından üretilen 10 µg/L ve 20 µg/L miktarlarındaki klorofil-a içeriğine göre klorlanması sonucunda DYÜ konsantrasyonlarının 17,18 -37,24 µg/L arasında değiştiğini göstermiştir. DYÜ

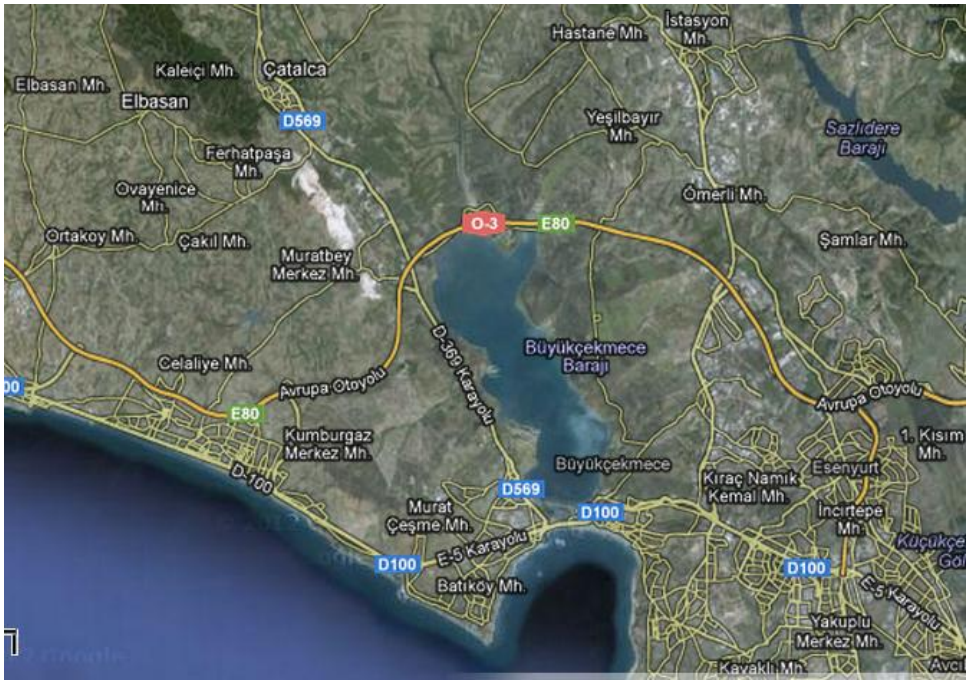
oluşumu farklılığının alg türleri arasındaki hücresel biyokimyasal kompozisyon farklılığından (protein, yağlar, karbonhidratlar) kaynaklanabileceği düşünülmektedir (El-aty ve diğ., 2009). Ötrofikasyon boyunca algler DYÜ oluşumuna %20 ile %50 arasında bir katkıda bulunmaktadır (Chen ve diğ., 2008) ve ham sudan alglerin giderilmesi klor dezenfeksiyonu sonucunda oluşabilecek trihalometan konsantrasyonunun azaltılmasına yardımcı olacaktır (Oliver ve Shindler, 1980).

3. BÜYÜKÇEKMECE GÖLÜ

Marmara Bölgesinde İstanbul İli sınırları içerisinde bulunan Büyükçekmece, kuzey ve batısında çatalca, doğusunda Bağcılar ve Küçükçekmece, güneydoğusunda Avcılar, güneyinde de Marmara Denizi ile çevrilidir. Çatalca Yarımadasında yeralan Büyükçekmece lagün gölünün yanında kurulu bir yerleşim merkezidir.

Havzanın toplam drenaj alanı 621 km^2'dir. Büyükçekmece Havzası'ndaki arazi kullanımı orman alanları %20, tarım alanları, çayır ve meralar % 63, yerleşim alanları ve endüstriyel alanlar %12, ve göl alanı %5 olarak belirlenmiştir (Beler Baykal ve diğ., 2000).

Göl yüzey alanı Gönenç ve diğ., (1995) tarafından 25-30 km^2, Moroğlu (2001) tarafından 23 km^2 ve Şanlısoy (2002) tarafından 27,5 km^2 olarak rapor edilmiştir. Göl yüzey alanındaki bu değişimler su seviyesindeki mevsimsel değişimlere bağlıdır. Gölün ortalama derinliği 6,3 m, maksimum derinliği 6,68 m'dir. Gölün suları denize olan bağlantıdan dolayı tuzludur (İBB, 2010). Büyükçekmece Gölü'nün genel görünümü **Şekil 3.1**'de verilmektedir.



Şekil 3.1: Büyükçekmece Gölü genel görünümü

Büyükçekmece Baraj Göl'ü ağırlıklı olarak kış mevsimindeki (Aralık-Şubat) yağışlardan gelen sularla beslenmektedir. Yıllık su girişinin % 65,1'i bu mevsim aralığında gerçekleşirken, ilkbaharda % 24,9, sonbaharda % 7,8 ve yaz aylarında % 2,2 olarak gözlenmektedir (İBB, 2010).

Büyükçekmece Göl'ü, içme suyu kaynağı olarak kullanılmasına rağmen 120 tanesi Beylikçayı ve Ahlat Dereleri civarında bulunan 260 kadar endüstriyel tesis (çoğunlukla gıda, tekstil, kimya, petrol ve kömüre dayalı endüstriler, (İÇDR, 2007) havzada yer almaktadır. Ayrıca, 1995 yılından sonra meskun ve tarıma dayalı arazi kullanımı Ahlat ve Beylikçayı Derelerinin bulunduğu havzanın doğu ve güney kısımlarına doğru genişlemiştir (Maktav ve Erbek, 2005; İÇDR, 2007). Endüstriler ve tarım arazilerinin varlığı havzada noktasal ve yayılı kirlenmenin nedeni olarak açıklanabilir. Bununla beraber, arıtılmamış atıksu için gösterge olan kafein varlığı (Guo ve Krasner, 2009), havzadan alınan numunelerde 21-20000 ng/L aralığında ölçülmüştür (Aydin ve Talinli, 2012).

Büyükçekmece Gölü'nde mevsimsel ve antropojenik kaynaklı kirliliğin araştırıldığı bir çalışmada THMOP ve NDMAOP konsantrasyonlarının mevsim değişimi ile güçlü bir bağlantısı bulunmamış ve 1648 ng/L'ye kadar NDMAOP konsantrasyonlarına rastlanmıştır. Mevcut NDMA konsantrasyonları ise ölçüm limitinin altında kalmıştır. THMFP konsantrasyonlarının ise gölün farklı kollarından alınan numunelerde 126 µg/L ile 1523 µg/L arasında değiştiği ortaya konulmuştur (Aydin ve diğ., 2012).

Yapılan çalışmalar sonucunda Büyükçekmece Gölü'nde yüksek bromür konsantrasyonları (274 µg/L) sebebiyle yüksek bromoform konsantrasyonlarına rastlanmıştır (Bekbölet ve diğ., 2005).

2010 yılında kurulması planlanan "Büyükçekmece İleri Biyolojik Atıksu Arıtma Tesisi" nin yayımlanan ÇED raporunda havzada biyolojik atıksu arıtma prosesi bulunmadığı için evsel atıksuların %60'ının toplayıcılar vasıtasıyla denize deşarj edildiği, %40'ının ise foseptiklerde biriktirilerek uzaklaştırıldığı belirtilmektedir (İBB, 2010).

Büyükçekmece Gölü'nde yapılan bazı çalışmalarda su kalite parametreleri **Çizelge 3.1**'de gösterilmektedir.

Çizelge 3.1:Büyükçekmece Gölü için Su Kalite Parametrelerinin Karşılaştırılması

Parametre	Bekbölet ve diğ., (2005)	Uyak ve Toröz		Uyak ve diğ., (2007)	Uyak ve Toröz (2008)	Pehlivanoğlu Mantaş ve diğ. (2010)	Selçuk ve diğ., (2005)
		2007a	2007b				
pH	7,65	8,00	8,15	8,2	8,1	7,04-8,39	8,3
Alkalinite ($mgCaCO_3/L$)	150	135	136	151	145	150-304	175
Br^- (µg/L)	274	370	160	160	240	<10-136	206
ÇOK (mg/L)	3,61	4,22	4,56	4,02	4,55	3,8-5,2	5,5
UV_{254} (cm^{-1})	0,1	0,131	0,112	0,105	0,1	0,0870-0,1360	0,012
SUVA (L/mg.m)		3,10	2,46	2,61	2,33	1,9-2,5	0,22
THMOP (µg/L)	159,4	255	238	316	237	152-429	-
NDMAOP (ng/L)						9-11	

4. MATERYAL VE METOT

4.1 Materyal

4.1.1 Numune alma ve saklama

Bu tez çalışmasında ham su kaynağı olarak kullanılan numuneler el ile anlık numune şeklinde Büyükçekmece Gölü'nden alınarak yürütülmüştür. Numune alma işlemleri TS EN – ISO 5667-3 Numune Alma ve Taşıma ve Muhafazası Yönetmeliği'ne uygun olarak yapılmıştır. Numuneler 10 L'lik içi teflon kaplı polipropilen bidonlarla taşınarak İTÜ Çevre Mühendisliği laboratuvarına getirilmiştir. Alınan numuneler 0,20 µm çaplı Polycap AS-75 marka membran filtrelerden süzülmüş ve deneysel çalışma süresince +4°C'de buzdolabı ortamında korunmuştur. 0,20 µm gözenek çaplı filtreden süzme işlemi ile deneyler sadece çözünmüş kısımda yapılmıştır.

4.2 Deneysel çalışmalar

Gerçekleştirilen THM, THMOP, NDMA, NDMAOP, ve TOK analizlerinin tümünde öncü madde olabilecek organik madde girişimini engellemek amacıyla dereceli kaplar dışında tüm cam malzemeler inorganik asitle (HCl) yıkandıktan sonra su ile durulanarak 550°C'de 3 saat ya da dayanıklı olmayan cam malzeme kullanıldığında 300°C'de 5 saat yakma fırınında bekletilmiştir. Fırına konulamaya müsait olmayan malzemeler ise hidroklorik asit ve organik çözücüler ile yıkandıktan sonra durulanıp kurumaya bırakılmıştır.

4.2.1 Laboratuvar ölçekli çalışmalar

Laboratuvar ölçekli çalışmaların amacı ham göl suyuna farklı dezenfeksiyon yöntemleri ve konsantrasyonları uygulanması sonucunda oluşan THM ve NDMA konsantrasyonlarını ortaya koymaktır. Çalışmada ham göl suyuna klorlamaya (Cl_2) alternatif olabilecek dezenfeksiyon yöntemi olarak kloraminleme (NH_2Cl) ve kademeli kloraminleme ($Cl_2 + NH_3$) uygulanmıştır. Ayrıca gerçek çalışma koşullarını temsil etmesi açısından klor, kloramin ve kademeli kloramin dozlama konsantrasyonları 2 mg/L ve yüksek dezenfektan konsantrasyonu temsil etmesi açısından da 10 mg/L konsantrasyonundaki klor, kloramin ve kademeli kloramin uygulamaları sonucunda oluşan DYÜ'nin oluşum mekanizmaları incelenmeye

çalışılmıştır. Diğer taraftan göl suyuna NDMA öncü maddesi olduğu bilinen Benzalkoyum Klorür (BKC) ve N-Dodesil-N,N-dimetil-3-amonyo-1-propansülfonat tuzu (3-N,N-DAPSIS) öncü maddeleri enjekte edilerek yine aynı konsantrasyonlarda dezefektan türleri uygulanarak 2 saat sonunda NDMA ve THM oluşumuna katkıları tayin edilmiş, ayrıca NDMA ve THM oluşma potansiyelleri araştırılmıştır.

Klorlama için toplamda 2 saat, kloraminleme için toplamda 2 saat ve kademeli kloraminleme için 1 saat klor ile temas ve daha sonra tanka eklenen amonyak ile yine 1 saat temas süresi sonunda kloramin oluşması sağlanarak dezenfeksiyon işlemleri tamamlanmıştır.

5 L'lik numuneler üzerinden laboratuvar ölçekli çalışmalar yürütülmüş ve çalışmalar sırasında kullanılan tankların gün ışığını geçirerek numune bileşimlerinin bozulmaması ve fotolize uğramaması için alüminyum folyo ile kaplanmıştır.

4.2.1.1 Klorlama metodu

Klorlama işlemi için stok hipoklorit çözeltisinden uygun miktarda alınarak 5 mg/mL konsantrasyonunda klor dozlama çözeltisi hazırlanmış ve çalışılan hacim için hedef konsantrasyonu 2 mg/L ve 10 mg/L olacak şekilde dozlama yapılmıştır. 2 saatlik toplam temas süresi sonunda NDMA ve THM ölçümleri hızlı bir şekilde gerçekleştirilmiş daha sonra da NDMAOP ve THMOP'leri hazırlanarak NDMAOP için 10 gün THMOP için 7 gün inkübasyona bırakılmıştır. Hazırlanan tüm numunelerin doğruluğunu kontrol etmek amacıyla çift çalışılmıştır.

4.2.1.2 Kloraminleme metodu

Kloraminleme işlemi için son konsantrasyonu 20 mM olan 1000 mL amonyum klorür çözeltisi hazırlanmıştır. Gerekli miktarda amonyum klorür suda çözülerek çözeltinin pH'ı NaOH ile 8'e ayarlanmış ve daha sonra uygun miktarda stok sodyum hipoklorit bu çözeltiye eklenerek 1 L hacme tamamlanmıştır. Konsantrasyonları 2 mg/L ve 10 mg/L olacak şekilde dozlamaları yapıldıktan sonra 2 saatlik bir temas süresi beklenmiş ve temas süresi sonunda dezenfeksiyonu yapılmış numunelerin NDMA, NDMAOP, THM ve THMOP analizleri yapılmıştır.

4.2.1.3 Kademeli kloraminleme metodu

Kademeli kloraminleme işleminde ise numune başlangıçta klorlanmış 1 saat'lik temas süresi sonunda toz halinde istenilen konsantrasyonu sağlayacak miktarda

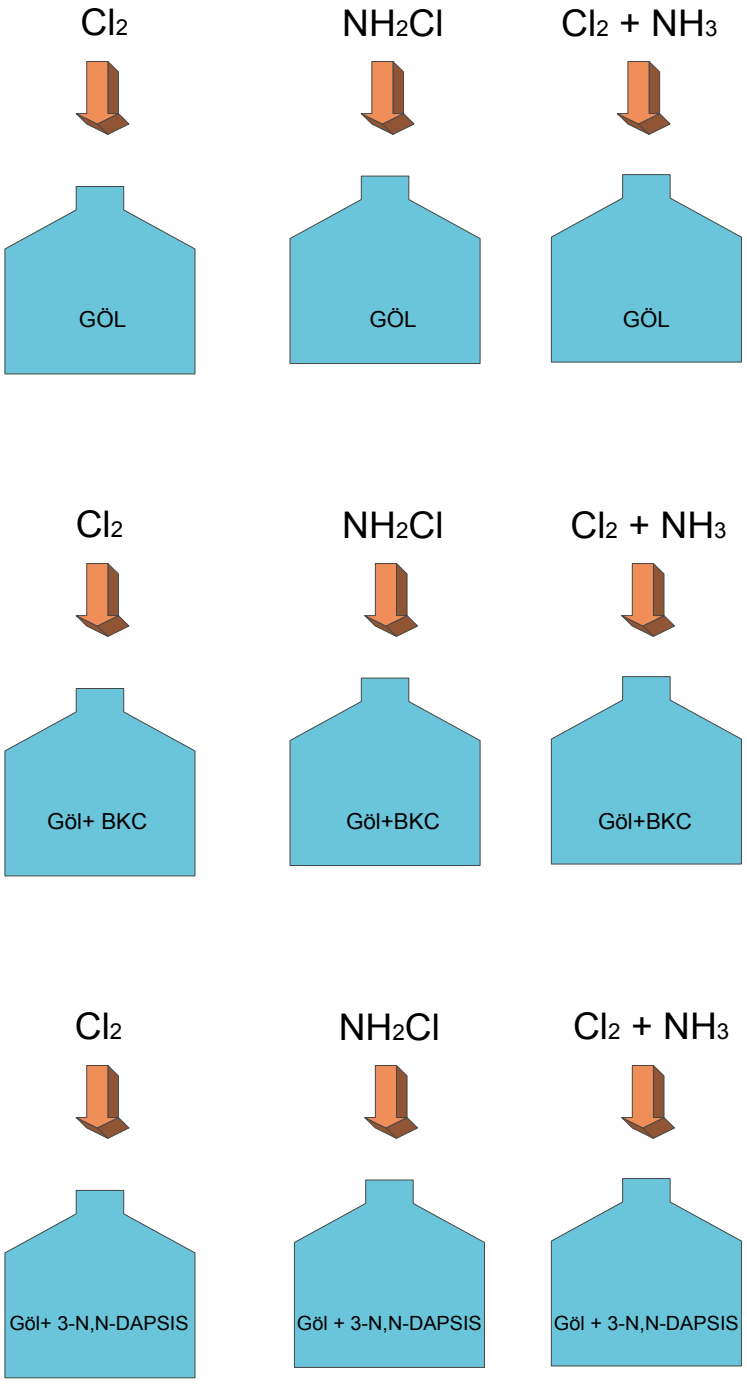
amonyum klorür eklenerek monokloramin oluşması sağlanmıştır. Tüm dezenfeksiyon işlemlerinde 2 saatlik temas süresi uygulanmıştır. Temas süresi sonunda dezenfeksiyonu yapılmış numunelerin NDMA, NDMAOP, THM ve THMOP analizleri yapılmıştır

Laboratuvar ölçekli çalışmaların ikinci kısmında ham göl suyu numunesine belirli konsantrasyonlarda BKC ve 3-N,N-DAPSIS öncü maddeleri ilave edilmiş gerçek numunelere klorlama, kloraminleme ve kademeli kloraminleme işlemleri yukarıda anlatıldığı şekilde uygulanmış ve 2 saatlik temas süresi sonunda NDMA, NDMAOP, THM ve THMOP analizleri yapılmıştır.

Çizelge 4.1'de laboratuvar ölçekli çalışmaların planı ve şematik gösterimi **Şekil 4.1**'de gösterilmektedir.

Çizelge 4.1: Laboratuvar ölçekli çalışma planı

Numune	**Klorlama (Cl_2) (mg/L)**	**Kloraminleme (NH_2Cl) (mg/L)**	**Kademeli Kloraminleme (Cl_2+ NH_3) (mg/L)**
Göl	2	2	2
Göl	10	10	10
Göl+ BKC	2	2	2
Göl+ BKC	10	10	10
Göl+ 3-N,N-DAPSIS	2	2	2
Göl+ 3-N,N-DAPSIS	10	10	10



Şekil 4.1: Deneysel çalışmanın şematik gösterimi

4.2.2 Toplam THM analizi

Büyükçekmece Gölü'nden alınan numunelerin THM analizleri Standart Metodlar 6232 B sıvı sıvı ekstraksiyonu gaz metodu kromatograf yönteminde belirtildiği şekilde tayin edilmiştir. Su fazındaki klorlu organik uçucular pentan ekstraksiyonu ile su fazından ayrılmıştır. Kalibrasyon standartları AGILENT marka THM standardı (lot no: LB2749, ABD) kullanılarak hazırlanmıştır. Kalibrasyon standartları aralığı 5-100 µg/L arasındadır. THM analizinde Agilent 6890N GC µECD gaz kromatografi cihazı kullanılmış **Şekil 4.2**'de gösterilmiştir. Ayrıca cihaza ait işletme koşulları **Çizelge 4.2**' de verilmektedir.



Şekil 4.2: Agilent 6890N GC µECD Cihazı

Çizelge 4.2: Agilent 6890N GC μECD Cihazı Çalışma Koşulları

Analitik Kolon	
Model	DB 1
Üretici	J & W Scientific Folsom CA
Ürün tipi	Erimiş silika kapiler
Kolon uzunluğu	30 m
İç çapı	0,32 mm
Film inceliği	1 μm
Enjeksiyon	
Enjeksiyon hacmi	2 μL
Sıcaklık	200 ºC
Dedektör	
Tipi	μECD
Sıcaklık	300ºC
Fırın sıcaklığı programı	35°C' de 9 dk. Tutulur, daha sonra dakikada 1 ºC'lik artışla 5 dk.'da 40ºC'ye çıkarılır. 40ºC'de 3 dk. tutulur. 6º C/dk artışla 13 dk.'da sıcaklık 120ºC'ye çıkarılır, 2 dk bekletilir. En son olarak ta 60ºC'dk'lık artışla 0,5 dk.'da sıcaklık 150 ºC'ye çıkarılır ve 5 dk. bekletilir.
Taşıyıcı Gaz	
Tip	Helyum
Taşıma akışı	13 mL/dk
Toplayıcı gaz	
Tip	Azot
Taşıma akışı	58,7 mL/ dk

Mevcut THM'in doğru olarak belirlenebilmesi amacıyla numune alımı esnasında THM'in uçucu özelliği dikkate alınarak minimum türbülans oluşturacak şekilde, numune kabı tamamen dolu bir biçimde numune alınmıştır.

Klorlu uçucu organik maddeler pentan kullanılarak kolayca ekstrakte edilebilmektedir. Numune analizi şu şekilde gerçekleşmektedir: 40 mL'lik TOK vialine numunedeki serbest kloru bağlaması için 1 mL Sodyum Sülfit (Na_2SO_3) konulur ve üzerine 35 mL numune enjekte edilir daha sonra 3 mL pentan ilave edilerek kapağı sıkıca kapatılır. 1 dk. hızlı bir şekilde çalkalanır ve 3 dk. faz ayırımı için beklenir. Numunenin üzerinde kalan pentan Pastör pipeti kullanılarak GC vialine alınarak ağzı sıkıca kapatılmaktadır.

4.2.3 Toplam THM oluşma potansiyeli analizi

Trihalometan Oluşum Potansiyeli (THMOP) testi numunenin standart koşullar altında tamponlanarak aşırı klorlanması ve 25 ± 2°C'de 7 gün inkübe edilmesi

prensibine dayanmaktadır. Reaksiyon süresi sonunda 2 mg Cl_2/L bakiye klor kalması beklenmektedir. Trihalometan oluşum potansiyeli (THMOP) ölçümünde, Cl_2 dozlama çözeltilerinin hazırlanması ve dozlama hacimlerinin belirlenmesi sırasında Standart Metotlar 5710 B'de tarif edilen prosedür izlenmiştir. Agilent 6890 model gaz kromatografi cihazı kullanılarak kloroform, bromodikloroform (BDCM), dibromokloroform (DBCM) ve bromoform olarak 4 THM türü ayrı ayrı tespit edilmiştir.

5 mg/mL konsantrasyonundaki Cl_2'nin hazırlanabilmesi amacıyla öncelikle stok sodyum hipoklorit'in konsantrasyonun belirlenmesi gerekmektedir.

Klor Dozlama Çözeltisinin Hazırlanması:

5 mg/mL klor dozlama çözeltisinin hazırlanması için öncelikle stok Sodyumhipoklorit'in konsantrasyonunun belirlenmesi gerekmektedir. 1 mL stok Sodyumhipoklorit 25 mL'ye tamamlanarak iyice karıştırılır ve 0,1 N sodyum tiyosülfat ile titre edilir. **4.1**'de gösterildiği gibi hesaplanmaktadır.

$$\text{Stokhipoklorit}, \frac{\text{mgCl}_2}{\text{mL}} = \frac{\text{Nx35,45xmL titrant}}{\text{eklenen mL stok hipoklorit miktarı}} \qquad \textbf{4. 1}$$

N: Titrantın normalitesi (0,1 N)

Daha sonra ihtiyaç duyulan miktar **4.2**' de belirtildiği gibi hesaplanır.

$$\textbf{mL gereken} = \frac{\textbf{1250}}{\textbf{Stok hipoklorit kons,mgCl}_2\textbf{/mL}} \qquad \textbf{4. 2}$$

Gereken miktar bulunarak 250 mL'ye tamamlanır.

Numunelere dozlanacak Klor ihtiyacının belirlenmesi:

5 mL klor dozlama çözeltisinden alınarak numune ile 250 mL'ye tamamlanır. Hazırlanan bu çözeltiden 100 ml alınarak 0,02 N sodyum tiyosülfat ile titre edilir. Başlangıç klor konsantrasyonu (C_1) sodyum tiyosülfat sarfiyatına göre belirlenir. Bu değerin 100 mg/L civarında olması gerekmektedir. Daha sonra 5 mL klor dozlama çözeltisi ve 5 mL fosfat tampon çözeltisi 250 mL'lik THM şişesine konularak üzeri numune ile tamamlanır. Hazırlanan bu çözelti 25°C'de 4 saat bekletilir. Bu

çözeltiden 100 mL alınarak 0,02 N sodyum tiyosülfat ile titre edilir. 4 saat sonundaki sodyum tiyosülfat sarfiyatından bakiye klor (C_R) miktarı belirlenir. Klor ihtiyacı (D_{Cl}) bu iki değerin farkı olarak belirlenmektedir (**4.3**).

$$\mathbf{D_{Cl}=C_1- C_R} \qquad \mathbf{4.\ 3}$$

Daha sonra dozlama hacmi (V_D) hesaplanır (**4.4**).

$$V_D= \frac{D_{Cl}+3}{5} x \frac{V_s}{1000} \qquad \mathbf{4.\ 4}$$

V_s=Numune hacmi, mL,

V_D=Gereken dozlama çözeltisi hacmi, mL .

Deneyde her 50 mL'lik numune için 1 mL fosfat tampon yani 250 mL numune için toplamda 5 mL fosfat tampon çözelti konulması gerekmektedir. THM oluşum potansiyeli şişesine 5 mL fosfat tampon çözeltisi ve hesaplanan hacimde klor olacak şekilde 5 mg/mL konsantrasyonunda hazırlanan Cl_2 dozlama çözeltisi ilave edilerek şişenin üstte kalan kısmında THM'in oluşarak uçuculaşmasını engellemek amacıyla şişenin ağzına kadar numune alınarak kapağı kapatılır.

4.2.4 NDMA analizi

NDMA ölçümü ile ilgili hem katı faz ekstraksiyonu ön işlemleri hem de LC-MS/MS ayarları ile ilgili denemeler Topuz ve diğ. (2012)'ne aittir. Buna göre katı faz ekstraksiyon (SPE) metodu aşağıdaki şekilde gerçekleştirilmiştir:

Numunelerdeki mevcut NDMA'nın bulunabilmesi amacıyla 1 L numuneler d_6-NDMA enjekte edilerek aktif karbon içeren kartuşlarda katı faz ekstraksiyonu gerçekleştirilir. Ancak katı faz ekstraksiyonunun yapılabilmesi için öncelikle kartuşların şartlandırılması gerekir. Bu tez çalışmasında Bakerbond (Activated spherical carbon SPE column) marka aktif karbon kolonu kullanılmıştır. Numune geçişinden önce kartuştan 2x5 mL asetonitril ve daha sonra 2x5 mL çift distile su geçirilerek kartuşlar şartlandırılır. Vakum pompası vasıtasıyla numunelerin aktif karbondan geçiş hızı 3-5 mL/dk olarak ayarlanmıştır. Kolondan numunenin geçişi tamamlandıktan sonra geri kazanımın iyi olması amacıyla kartuşlar 1,5 saat olmak üzere tamamen kurutulmaktadır. Kartuşlarda toplanan NDMA'nın düşük konsantrasyonlarının belirlenebilmesi amacıyla zenginleştirme ve konsantre hale

getirme işlemleri yapılmaktadır. Aktif karbon yüzeyinde tutunan NDMA'nın geri kazanımı amacıyla kartuştan 2x5 mL asetonitril ve 2x5 mL aseton geçirilerek toplanır. Yaklaşık 20 mL civarındaki sıvı fazın 1 mL'den daha az bir hacme yoğunlaştırılması amacıyla NDMA içeriği TURBOVAP-II cihazı kullanılarak 25 °C sıcaklık ve 2 bar azot gazı altında konsantre hale getirilir. TURBOVAP-II enstrümanı **Şekil 4.3**'te verilmektedir. Numune HPLC-grade su ile 1 mL'ye tamamlanarak 0,22 µm filtreden geçirilir ve 3 mL'lik viallere alınarak LC- MS/MS'te ölçülür. Ölçümlerde kullanılan LC-MS/MS yöntemi açıklanmaktadır.



Şekil 4.3:TURBOVAP-II Enstrümanı

LC-MS/MS yöntemi: NDMA ve d_6-NDMA ölçümü için UPLC (Ultra Performance Liquid Chromatograpy) kullanılmış olup eluent olarak % 0,1 formik asitli su ve asetonitril kullanılmıştır. UPLC ile 400 µL/dk'lık akış hızı gradiyent eluent akışı şeklinde kullanılmış olup gradiyent programı **Çizelge 4.3**'te ve cihaz **Şekil 4.4**'te gösterilmiştir. NDMA ve d6-NDMA için sırasıyla 75,4 → 43,7 ve 81,4 → 46,7 dönüşümleri kullanılmıştır. Kütle spektroskopisi için işletme koşulları **Çizelge 4.4**'te verilmiştir.

Çizelge 4.3: UPLC için gradiyent programı

Zaman (dk)	**% B**
0	5
2	5
4	95
4,1	5
8,35	5

Çizelge 4.4: Kütle Spektroskopisi işletme koşulları

Parametre	**Optimum Değer**
Sprey Voltaj	5000
Sheath Gaz Basıncı (arb)	10
İyon Sweep Gaz Basıncı (arb)	0
Auxillary Gaz Basıncı (arb)	5
Kapiler Sıcaklık (°C)	350
Tube Lens Offset (arb)	37
Skimmer Offset	0
Collision Basıncı (mTorr)	1,5
Collision Enerji (Volt)	17
Scan Width (m/z)	0,2
Scan Time (s)	0,1



Şekil 4.4: LC-MS/MS enstrüman

4.2.5 NDMA oluşma potansiyeli analizi

Oluşma potansiyeli testi numunelerin aşırı kloraminlenmesi sonucunda oluşan NDMA'nın ölçümüne dayanan bir metottur. Son konsantrasyonu 20 mM olarak hazırlanan kloramin çözeltisi fosfat tamponla birlikte numuneye eklenir, şişe ışık geçirmeyecek şekilde alüminyum folyo ile kaplanır ve 10 günlük inkübasyona bırakılır. 10 gün sonunda bakiye kloru bağlayıp reaksiyonu durdurması için 10 mL askorbik asit 1000 mL numuneye eklenir ve oluşan NDMA miktarı NDMA ölçüm prosedürü uygulanarak tayin edilir.

4.2.6 Toplam Organik Karbon (TOK) analizi

Alınan su numunelerinin Toplam Organik Karbon (TOK) ölçümleri Standart Metotlar 3510 B' de belirtilen esaslara göre otomatik numune alıcıya sahip Shimadzu Vcph-5000 cihazıyla ölçülmüştür. Enstrüman ölçümlerini Çözünmüş Organik Karbon (NPOC,non-Purgeable Organic Carbon (NPOC)) cinsinden yapmaktadır, bu şekilde Uçucu Organik Karbon (Purgeable Organic Carbon)'dan kaynaklanabilecek sapmalar ihmal edilmektedir. Numune, içerisi platin oksit katalizörü bulunan ısıtılmış reaksiyon odasına enjeksiyon edilir (Organik karbonu CO_2'e okside eder). Üretilen karbondioksit infrared analizörde ölçülerek karbondioksit eşdeğeri cinsinden TOK belirlenmektedir. TOK cihazının genel özellikleri **Çizelge 4.5**'te gösterilmektedir.

Çizelge 4.5: Shimadzu TOK-VCPH cihazı genel özellikleri

SHIMADZU TOK-V_{CPH}	
Analizler	TK(Toplam Karbon), TOK, UOK(Uçucu Organik Karbon) , ÇOK (Çözünmüş Organik Karbon)
Metot	Katalitik oksidasyon/ NDIR (non-dispersive infrared gas analyzer) metodu
Yakma sıcaklığı	680 °C
Ölçüm aralığı	4µg/L - 30,000 mg/L TK
Numune enjeksiyon hacmi	10-2000 µL

4.2.7 Bakiye klor analizi

Bakiye Klor ölçümleri Standart Metodlar 4500-Cl B DPD İyodimetrik yöntem kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Numunede Trihalometan Oluşum Potansiyeli (THMOP) için 7 günlük inkübasyon süresinin sonunda 2 mg/L'den az bakiye klor kalmaması gerekmektedir. Bu amaçla 100 mL numune asetik asit ve Potasyum İyodür (KI) ilavesiyle 0,01 N' ye sahip Sodyum Tiyosülfat ile titre edilerek bulunan sarfiyattan aşağıdaki eşitlikle hesaplanmaktadır **(4.5)**.

$$mg\ Cl\ (Cl_2/\text{L}) = \frac{(A \pm B) x N x 35450}{ml\ numune} \qquad \textbf{4.5}$$

A= numune için mL sarfiyat

B= şahit için mL sarfiyat

N=$Na_2S_2O_3$'ün normalitesi

5. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında kullanılan içme suyu kaynağı numunesi Şubat ve Temmuz aylarında Büyükçekmece Gölü'nden alınmıştır. Şubat ayında alınan göl numunesinin (Set-1) ÇOK konsantrasyonu 3,9 mg/L olarak ölçülmüştür. Temmuz ayında alınan numuneye (Set-2) ait su kalitesi parametreleri ise **Çizelge 5.1**'de gösterilmektedir.

Çizelge 5.1: Büyükçekmece Gölü su kalitesi parametreleri

Parametre	**Birim**	**Değer**
pH	-	8,4
Alkalinite	mg/L $CaCO_3$	130
Bromür	µg/L	157
ÇOK	mg/L	6,2
UV_{254}	cm^{-1}	0,063
SUVA	L/mg.m	1,0
iletkenlik	µS/cm	573

Çalışmalar 3 tür numunede gerçekleştirilmiştir. Bunlar, öncü madde enjekte edilmemiş göl, Benzalkonyum Klorür (BKC) enjekte edilmiş göl (Göl + BKC) ve N-Dodesil-N,N-dimetil-3-amonyo-1-propansülfonat tuzu (3- N,N-DAPSIS) enjekte edilmiş göl (Göl + 3-N,N-DAPSIS) numuneleridir.

Öncü madde ile yürütülen deneyler, göl suyu numunesine enjekte edilen BKC maddesinin tanktaki son konsantrasyonu 5 µM ve 3-N,N-DAPSIS son konsantrasyonu 100 µM olacak şekilde yapılmıştır. Her iki öncü maddenin konsantrasyonlarını, bu maddelerin literatürde esasen NDMA öncü maddesi olarak tanımlanmaları sebebiyle, deney sonunda oluşturabilecekleri NDMA konsantrasyonları göz önünde bulundurularak seçilmiş, bununla birlikte aynı maddelerin THM öncü maddesi olarak davranışlarını da belirlemek amacıyla THM oluşumları da incelenmiştir.

Deneysel çalışmalarda:

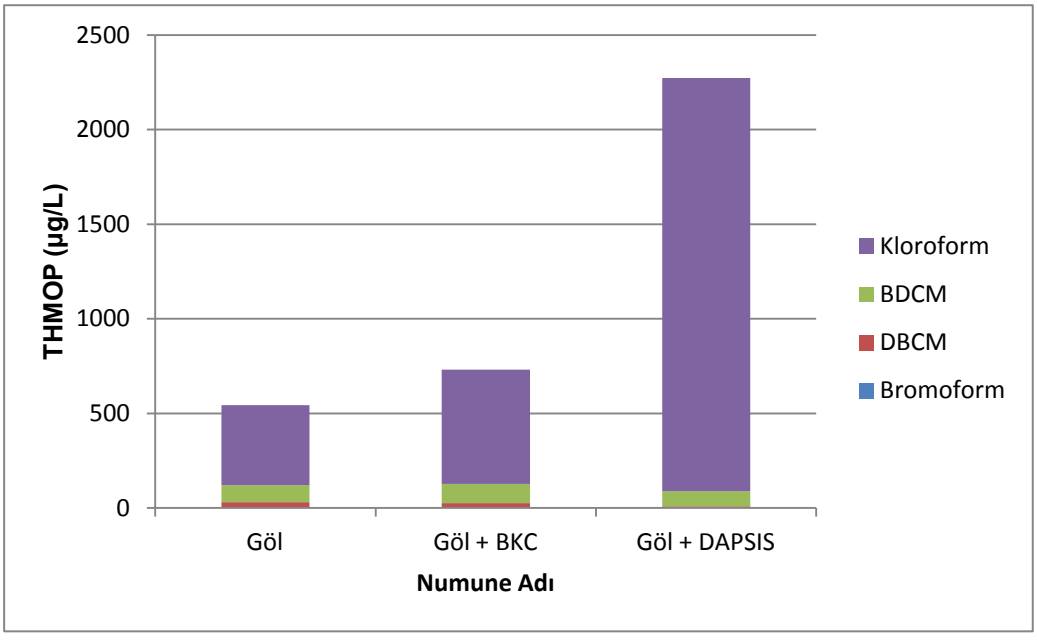
A: 2 mg/L konsantrasyonundaki klor, kloramin ve kademeli kloramin uygulamaları ile ön işlem görmüş numune,

B: 10 mg/L konsantrasyonundaki klor, kloramin ve kademeli kloramin uygulamaları ile ön işlem görmüş numune olarak isimlendirilmiştir.

Distile suda çözünmüş 5µM konsantrasyonundaki BKC'nin ÇOK konsantrasyonu 2 mg/L ve yine distile suda çözünmüş 100 µM konsantrasyonundaki 3-N,N-DAPSIS'in ÇOK konsantrasyonu 24 mg/L olarak ölçülmüştür.

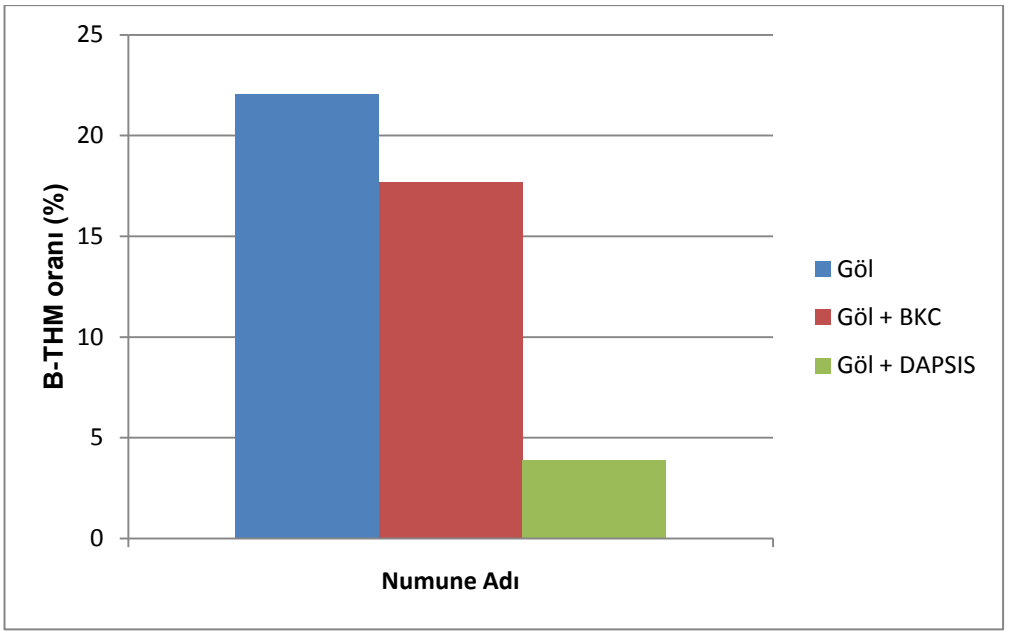
Ham gölün NDMA oluşum potansiyeli 34 ng/L olarak tayin edilmiştir. Distile suya enjekte edilen BKC ve 3-N,N-DAPSIS'in NDMA oluşum potansiyeleri ise sırasıyla 8800 ng/L ve 140 ng/L olarak ölçülmüştür.

Ham göl 544 µg/L THM oluşturma potansiyeline sahiptir. THM oluşturma potansiyelleri açısından göle enjekte edilen BKC 731 µg/L ve 3-N,N-DAPSIS 2272 µg/L THM oluşturmaktadır. THM türleri arasında kloroform baskın türdür. Göldeki öncü madde türüne benzer olarak BKC ve 3-N,N-DAPSIS eklenen göl numunesinde de THM artışı esas olarak kloroform artışıyla paralellik göstermektedir (**Şekil 5.1**).



Şekil 5.1: Göl, Göl+BKC ve Göl + 3-N,N-DAPSIS'in THMOP konsantrasyonları

Oluşum potansiyelleri açısından maddeler karşılaştırıldığında BKC esas olarak NDMA ve 3-N,N-DAPSIS THM oluşturmaktadır. Farklı tür ve yapılardaki bu maddeler farklı DYÜ oluşturmaları açısından birbiriyle benzer şekilde davranmamaktadır. Ayrıca, sırasıyla Göl, Göl + BKC ve Göl + 3-N,N-DAPSIS'in THM konsantrasyonlarında artış olmasına rağmen B-THM türlerinde azalma görülmektedir (**Şekil 5.2**).



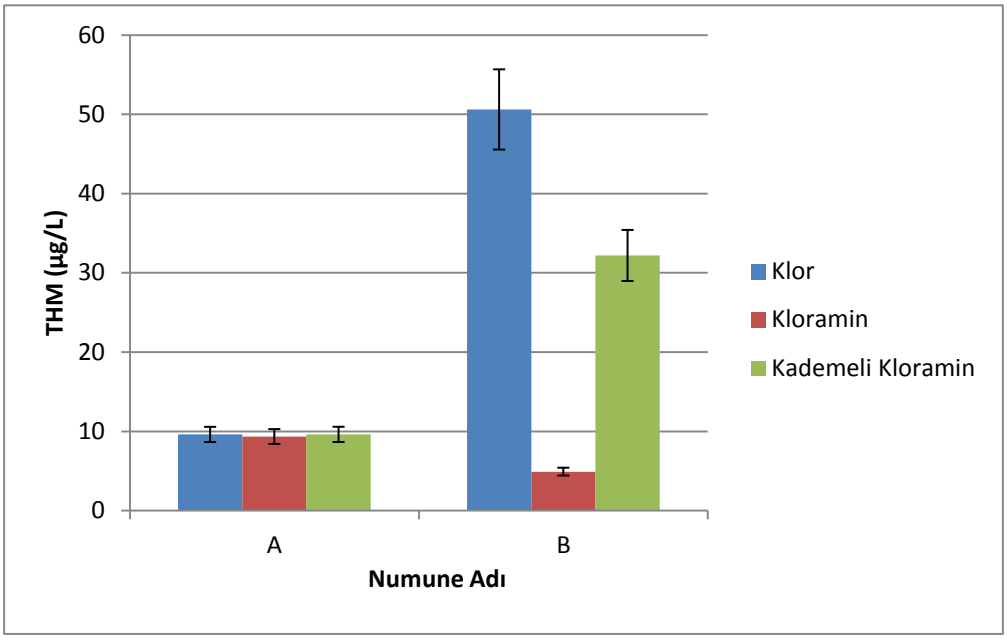
Şekil 5.2: Numunelerdeki bromlu THM (B-THM) oranı

5.1 Trihalometan (THM) Konsantrasyonları

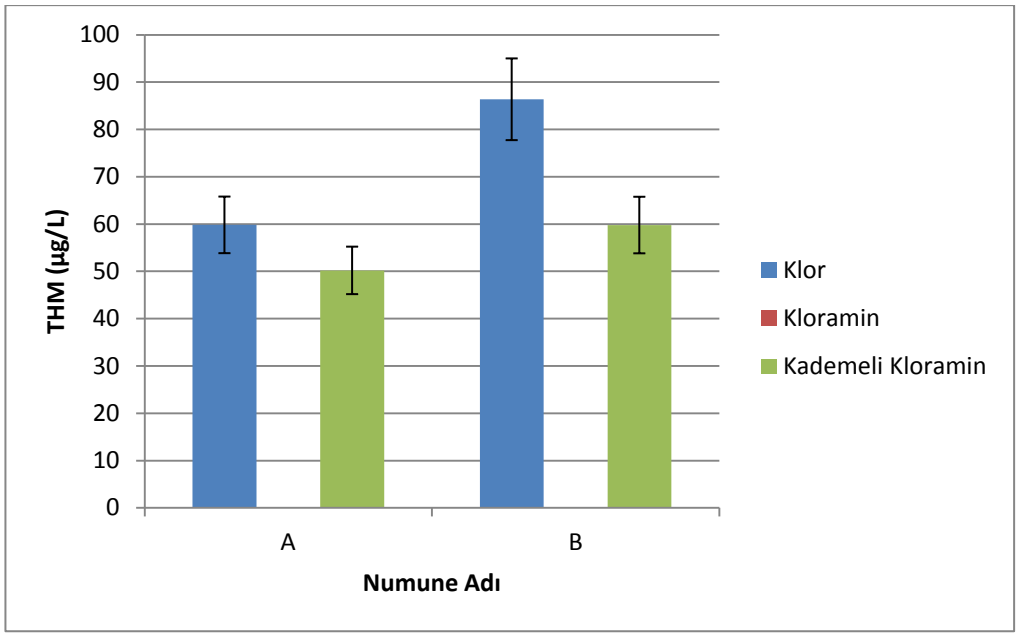
Klor (Cl_2), kloramine (NH_2Cl) göre çok daha güçlü bir dezenfektandır ancak daha az stabildir. Bu sebeple normal koşullarda 2 saatlik temas süresi sonunda THM oluşumu Klor (Cl_2) > Kademeli Kloraminleme (Cl_2+ NH_3) > Kloraminleme (NH_2Cl) sırasıyla beklenmektedir. Amonyak içeren içme sularının ya da atıksuların klorlanması boyunca oluşan bağlı klorun (kloraminin) düşük reaktivitesi THM oluşumunda klor ve kademeli kloramine göre azalmaya neden olması gerekir. Ayrıca dezenfektan konsantrasyonu arttırıldığında daha fazla dezenfektan ortamda bulunan organik maddeyle reaksiyona gireceğinden düşük konsantrasyonlara göre daha fazla THM oluşturması beklenir. Alınan numunelerde 2 saat sonundaki THM konsantrasyonu ölçümü toplam 2 sette tamamlanmıştır. Göl suyu numunesine 2 saat temas süresi sonunda farklı dezenfeksiyon yöntemleri ve farklı dezenfektan konsantrasyonları uygulanması sonucunda oluşan TTHM konsantrasyonları **Şekil 5.3** ve **Şekil 5.4**'te gösterilmiştir.

2 saatlik temas süresi sonucunda öncü madde eklenmemiş ham göl numunesinin 2 mg/L ve 10 mg/L klor, kloramin ve kademeli kloramin uygulanması sonucunda her iki durumda da en yüksek THM oluşumu beklenildiği üzere klorlama sonucunda oluşmuştur. Kademeli kloraminleme uygulanan sistemlerde oluşan TTHM'in çoğunun sisteme amonyak ilavesinden önce eklenen serbest klorun 1 saatlik teması sonrasında oluştuğu görülmüştür (Bo ve diğ., 2008; Goslan ve diğ., 2009).

Set-1'de 10 mg/L dezenfeksiyonu ile birlikte kademeli kloraminlemede Cl_2'nin 1 saat teması ile oluşan toplam THM, 2 saat klorlama ile oluşan toplam THM miktarının % 64'ünü, Set 2'de ise % 69'unu oluşturmuştur. İlk sette kloraminleme ile oluşan THM miktarı oldukça düşük konsantrasyonda (5 µg/L ve 9 µg/L) iken ikinci sette kloraminleme ile oluşan THM konsantrasyonu ölçüm limitinin altında kalmıştır. Set-1'de 10 mg/L dezenfeksiyonu sonucunda klorlama ile 51 µg/L ve kademeli kloraminleme sonucunda 32 µg/L THM oluşmuştur. Set-2'de ise 2 mg/L dezenfeksiyonu sonucunda klorlama ile maksimum THM miktarı 60 µg/L'ye ulaşırken, dezenfektan dozu artırıldığında ise sistemde oluşan maksimum THM konsantrasyonu 86 µg/L'ye ulaşmıştır.

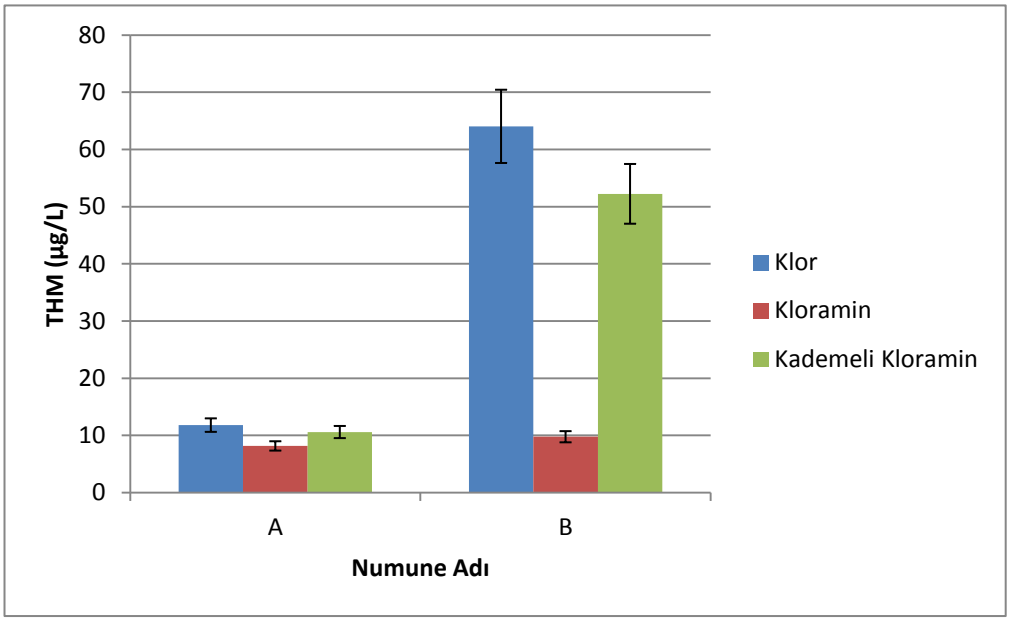


Şekil 5.3: Set-1'de kullanılan göl numunesinin farklı dezenfektan uygulanması sonucunda oluşan THM konsantrasyonları



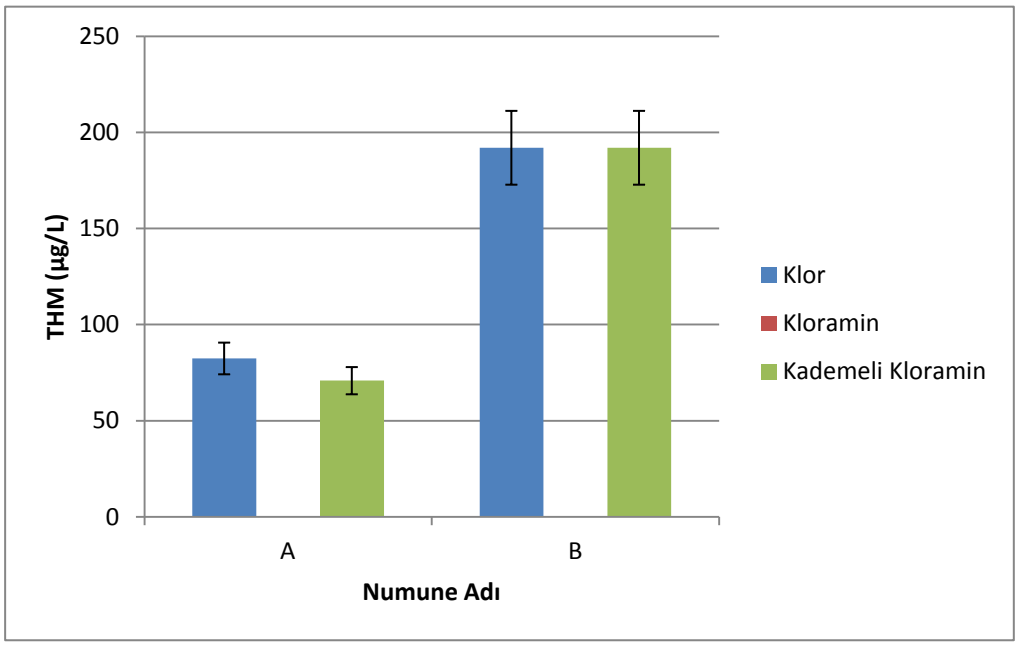
Şekil 5.4: Set-2'de kullanılan göl numunesinin farklı dezenfektan uygulanması sonucunda oluşan THM konsantrasyonları

BKC eklenen göl numunesinde (Göl+BKC) ilk sette düşük konsantrasyonda dezenfektanların üçü de THM oluşumu açısından yaklaşık olarak aynı etkiyi yaptığı görülürken konsantrasyonun arttırılması sonucunda klorlama ile 64 µg/L, kademeli kloraminleme sonucunda 52 µg/L konsantrasyonunda THM tayin edilmiştir. Bununla birlikte dezenfektan konsantrasyonunun arttırılması kloraminleme sonucunda ilk sette oluşan THM miktarını fazla değiştirmemiştir (9,6 µg/L) (**Şekil 5.5**).



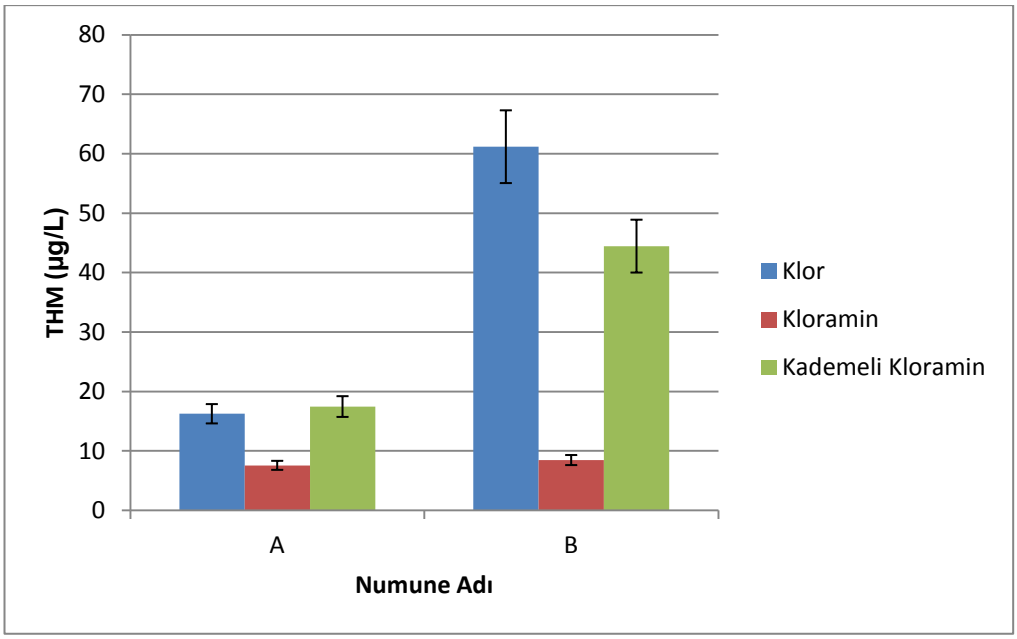
Şekil 5.5: Set-1'de kullanılan BKC eklenmiş göl numunesinin farklı dezenfektan uygulamaları sonucunda oluşan THM konsantrasyonu

İkinci sette ise BKC eklenmiş göl numunesi hem 2 mg/L hem de 10 mg/L konsantrasyonlarında klorlama ve kademeli kloraminleme sonucunda THM konsantrasyonları yaklaşık olarak eşit miktarda olmuştur (**Şekil 5.6**). 2 mg/L klorlama sonucunda 82 µg/L ve kademeli kloraminleme sonucunda ise 71 µg/L THM oluşmuştur. 10 mg/L klorlama ve kademeli kloraminleme sonucunda ise 192 µg/L THM oluşumu gözlenmiştir. Kloraminleme sonucunda oluşan TTHM konsantrasyonu ölçüm limitinin altında kalmıştır.



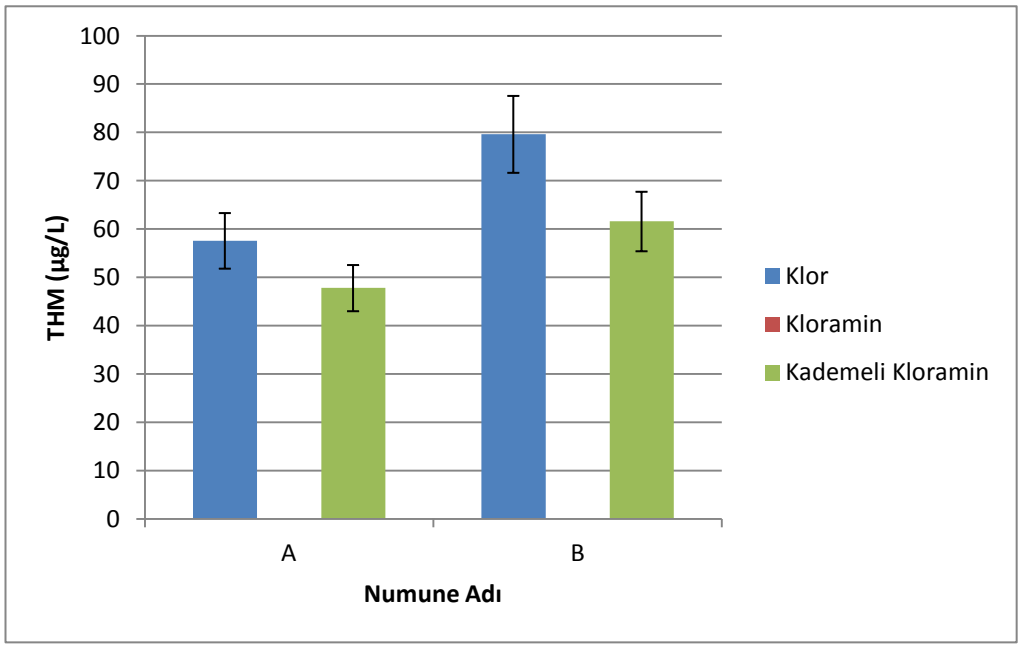
Şekil 5.6: Set-2'de kullanılan BKC eklenmiş göl numunesinin farklı dezenfektan uygulamaları sonucunda oluşan THM konsantrasyonu

Set 1'de, 3-N,N-DAPSIS eklenen göl numunesinde (Göl+ 3-N,N-DAPSIS)2 mg/L klorlama ve kademeli kloraminleme ortalama 16 µg/L THM oluştururken, 10 mg/L ile 61 µg/L ve 44 µg/L miktarlarında THM meydana getirmiştir (**Şekil 5.7**).



Şekil 5.7: Set-1'de kullanılan 3-N,N-DAPSIS eklenmiş göl numunesinin farklı dezenfektan uygulamaları sonucunda oluşan THM konsantrasyonu

Set-2'de 3-N,N-DAPSIS eklenmiş göl numunesi kloraminleme ile THM oluşumu ölçüm limitinin altında kalmakla birlikte, 2 mg/L ve 10 mg/L klorlama ile sırasıyla 57 µg/L ve 79 µg/L miktarlarında THM oluşturmaktadır. Kademeli kloraminleme ise bu konsantrasyonlar sırasıyla 48 µg/L ve 61 µg/L olmaktadır. (**Şekil 5.8**)



Şekil 5.8: Set-2'de kullanılan 3-N,N-DAPSIS eklenmiş göl numunesinin farklı dezenfektan uygulamaları sonucunda oluşan THM konsantrasyonu

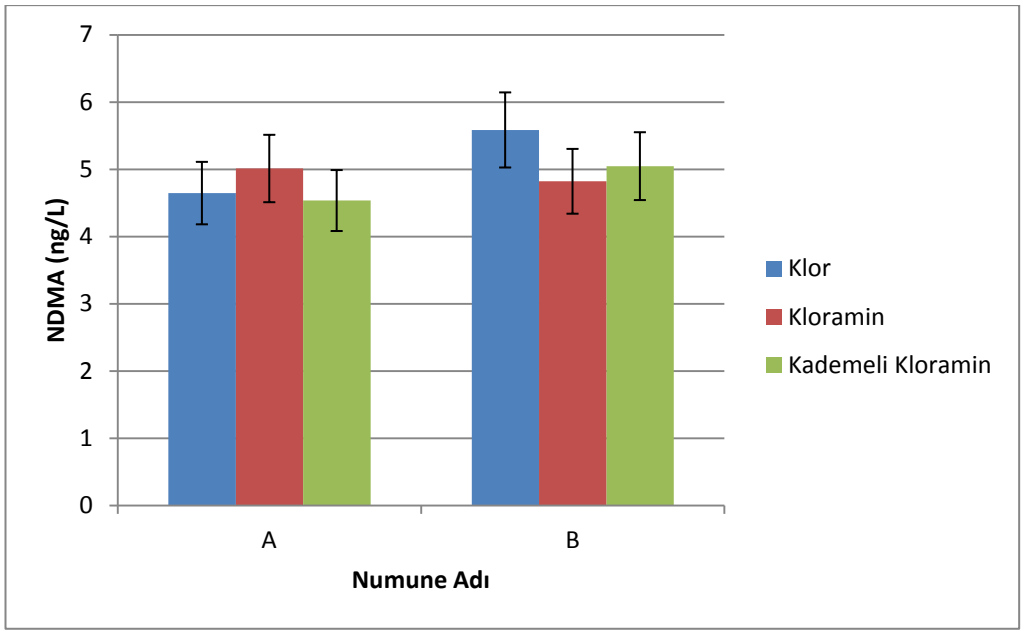
Kısa süre sonunda (2 saat) düşük dezenfektan konsantrasyonunda numunelerin THM konsantasyonları azami izin verilebilir limitin altında kalırken, dezenfektan dozu arttırıldığında ise en yüksek oluşumun Göl + BKC > Göl + 3-N,N-DAPSIS > Göl sırasıyla olmuş, ve BKC ilavesinin izin verilebilir THM limitini aşabileceği görülmüştür. Kloraminleme, 2 saat temas süresi sonunda numune türlerinde yüksek THM oluşumuna sebep olmamakla birlikte kademeli kloraminleme, klorlamanın etkisine benzer bir etki göstermiştir. THM oluşum reaksiyonunun ilk 1 saatte gerçekleşmesinin, özellikle BKC olan numunelerde THM oluşumunun hızlı gerçekleştiğini göstermektedir.

Set-1 ve Set-2'de 2 saat sonunda ölçülen THM konsantrasyonları arasındaki mertebe farklılığı numunelerin farklı mevsimlerde alınmış olmasından kaynaklanabilmektedir. Farklı zamanlarda alınan numunelerin ÇOK konsantrasyonları da birbirinden farklıdır. Gölün öncü madde/organik madde yapısında meydana gelen değişiklikler bu durumu açıklayabilir.

5.2 NDMA Konsantrasyonları

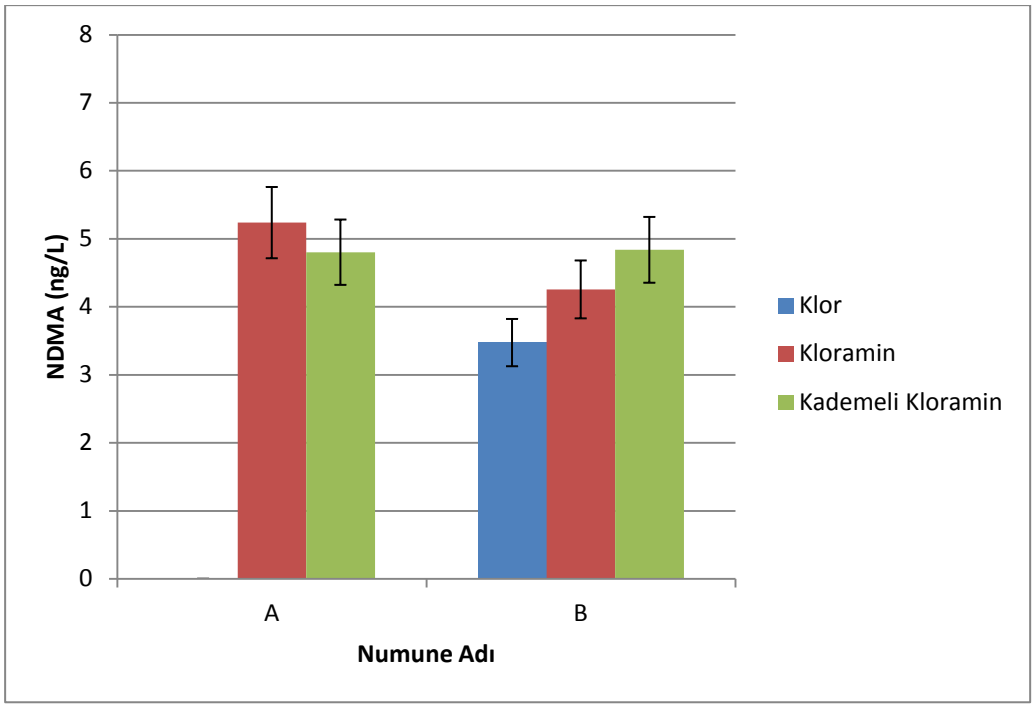
Göl numunesine farklı konsantrasyonlarda farklı dezenfeksiyon yöntemleri uygulanması sonucunda 2 saat temas süresi sonunda beklenen NDMA konsantrasyonu $NDMA_{Klorlama} < NDMA_{Kademeli\ Kloraminleme} < NDMA_{Kloraminleme}$ şeklindedir. Bununla birlikte gerçekleştirilen ilk sette Göl, Göl + BKC ve Göl + 3-N,N-DAPSIS numunelerinde dezenfektan türlerinin farklı bir etkisi gözlenmemiş ve çok düşük konsantrasyonlarda NDMA tayin edilmiştir. İkinci setin Göl ve Göl + 3-N,N-DAPSIS numunelerinde NDMA oluşumu ölçüm limitinin altında kalmıştır. İkinci sette BKC eklenmiş göl numunesinin dezenfeksiyonu sonucunda ise düşük konsantrasyonda NDMA oluşumu gözlenmemiş, yalnızca yüksek konsantrasyonda uygulanan kloramin ve kademeli kloramin sonrasında NDMA oluşumu gözlenmiştir.

Set-1 için öncü madde eklenmemiş göl numunesinde 2 saat temas süresi sonunda 5,6 ng/L'ye kadar NDMA oluşumu gözlenirken Set-2'de NDMA oluşumu gözlenmemiş, ölçüm limitinin altında kalmıştır (**Şekil 5.9**).

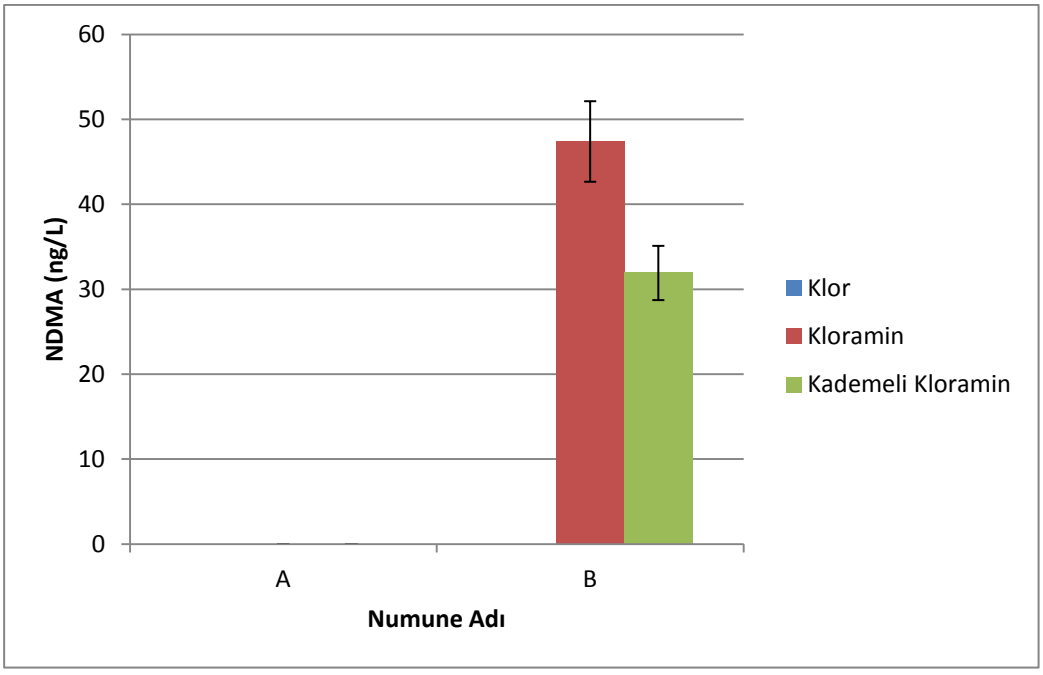


Şekil 5.9: Set 1'de kullanılan göl numunesinin farklı dezenfektan uygulamaları sonucunda oluşan NDMA konsantrasyonu

Benzalkonyum Klorür, Set-1'de ortamda her iki dezenfektan konsantrasyonunda yaklaşık olarak 5 ng/L NDMA oluşmuştur (**Şekil 5.10**). Bununla birlikte Set-2'de ilk set ile aynı miktarda Benzalkonyum Klorür uygulanmış olmasına rağmen kısa süreli temasla ve düşük konsantrasyonda NDMA oluşumu gözlenmemiş, yüksek konsantrasyonda ise sistemde oluşan NDMA konsantrasyonu kloraminleme sonucunda 48 ng/L ve kademeli kloraminleme ile 32 ng/L'ye ulaşmıştır (**Şekil 5.11**). Kloraminleme ile NDMA oluşumu beklenen bir sonuçtur. Dezenfektanların, BKC'nin yapısında bulunan benzil karbon ve kuarterner azot molekülünü etkili bir şekilde ayırarak dimetilalkil amin ve trofilyum iyonlarını oluşturabilmektedir (Tezel ve Pavlostathis, 2009). Yüksek Cl_2 dozu ile bu ara ürünlerin oluşması ve daha sonra kloramin türlerinin çeşitliliğine bağlı olarak kademeli kloraminleme sonucunda NDMA konsantrasyonundaki artışın nedeni olabilir.



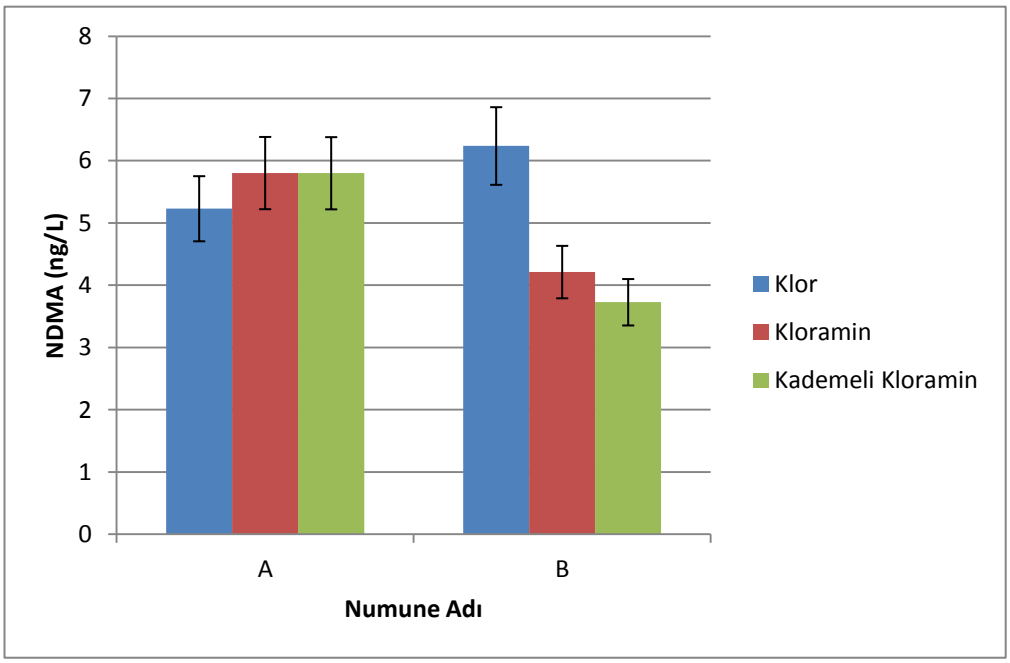
Şekil 5.10: Set-1'de kullanılan BKC eklenmiş göl numunesine farklı dezenfektan uygulamaları sonucunda oluşan NDMA konsantrasyonu



Şekil 5.11: Set-2'de kullanılan BKC eklenmiş göl numunesine farklı dezenfektan uygulamaları sonucunda oluşan NDMA konsantrasyonu

İlk sette kullanılan ham göl numunesindeki NDMA oluşumuna benzer olarak ortama 3-N,N-DAPSIS eklendiğinde düşük konsantrasyonlarda NDMA oluşumu gözlenmiştir (**Şekil 5.12**).

Gerçekleştirilen ikinci sette yine Set-2'de kullanılan öncü madde eklenmemiş göl numunesinde olduğu gib,i 3-N,N-DAPSIS eklenmesi ortamda 2 saat sonunda NDMA oluşturmamıştır. 3-N,N-DAPSIS eklenen göl numunesi dezenfektanlar ile kısa temas süresi sonunda gölün TTHM oluşumuna etki etmemektedir. Benzer olarak yine 2 saat sonunda gölden farklı olarak NDMA oluşumu gözlenmemiştir, bu durum 3-N,N-DAPSIS'in dezenfektana olan düşük ilgisi ile açıklanabilir (Chang ve diğ., 2011b).

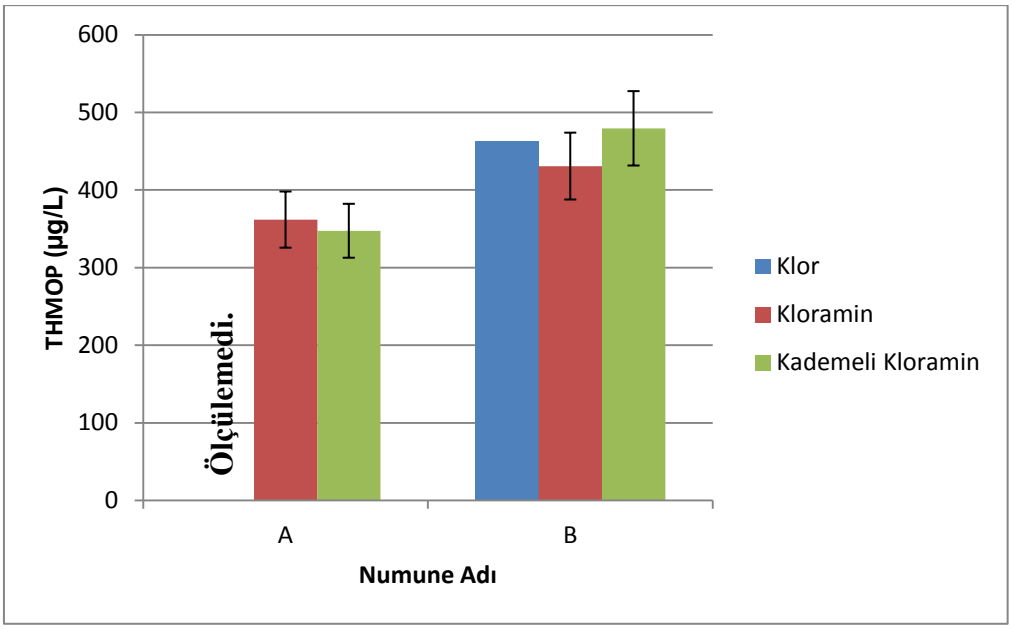


Şekil 5.12: Set 1'de 3-N,N-DAPSIS eklenmiş göl numunesine farklı dezenfektan uygulamaları sonucunda oluşan NDMA konsantrasyonu

5.3 Trihalometan Oluşturma Potansiyeli (THMOP) konsantrasyonları

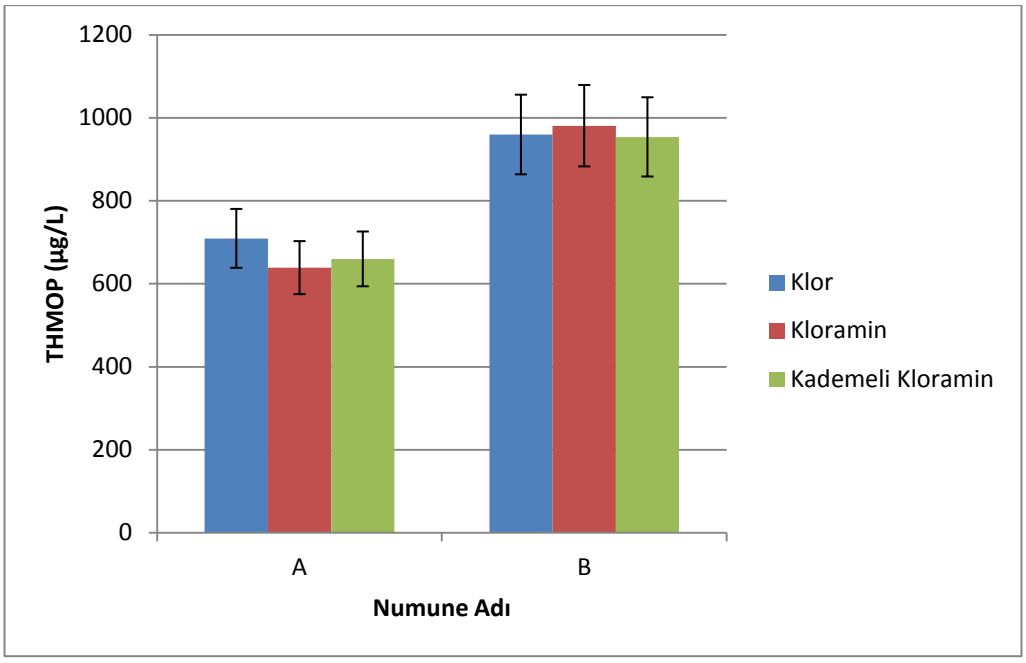
Set-1'in THM oluşum potansiyeli testi deneylerinde sonuçlar, olası klorlama ve ölçüm hatalarından dolayı kullanılmamıştır.

2 mg/L klorlama sonucunda THMOP ölçülememiştir. 2 mg/L kloramin ve kademeli kloramin ham göl birbirine yakın (362 µg/L ve 347 µg/L) THM oluşma potansiyeline sahiptir. Benzer şekilde dezenfektan konsantrasyonları artırıldığında sırasıyla 430 µg/L ve 479 µg/L konsantrasyonlarında THMOP oluşmuştur. Konsantrasyonun artışıyla birlikte orantılı bir artış görülmektedir (**Şekil 5.13**).



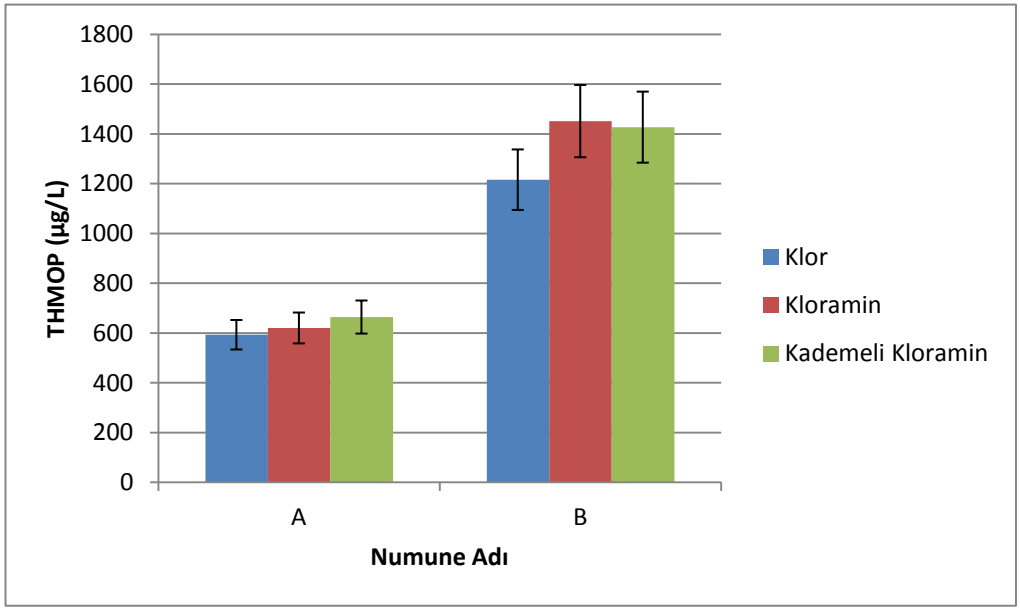
Şekil 5.13: Göl numunesinin farklı dezenfektan uygulamaları sonucunda oluşan THMOP konsantrasyonu

Ham göle BKC eklendiğinde ise 2 mg/L'den 10 mg/L'ye çıkıldığında THMOP konsantrasyonu tüm türlerde ortalama 290 µg/L artışa sebep olmuştur. Benzer şekilde ham gölde olduğu gibi dezenfektan türlerindeki farklılık THM oluşma potansiyeline yansımamaktadır. 2 mg/L konsantrasyonundaki dezenfektanlar 639 µg/L-709 µg/L arasında THMOP konsantrasyonuna sahip iken 10 mg/L'de 953 µg/L ile 980 µg/L arasında olmuştur. Klor, kloramin ve kademeli kloramin uygulamaları sonucunda numunelere farklı dezenfektan eklenmesine rağmen asıl numune değişmediği ve OP testinde eklenen Cl_2 baskın olduğu için THM oluşturma potansiyelleri değişmemiştir (**Şekil 5.14**).



Şekil 5.14: BKC eklenmiş göl numunesinin farklı dezenfektan uygulamaları sonucunda oluşan THMOP konsantrasyonu

Diğer yandan göle 3-N,N-DAPSIS eklenmesi ham göle göre 2 mg/L dezenfeksiyonu sonucunda ortalama 210 µg/L daha fazla THM oluşma potansiyeli meydana getirirmiş, dezenfektan konsantrasyonun artışı tüm dezenfektan türlerinin THMOP'nde yaklaşık 2 kat artışa neden olmuştur (**Şekil 5.15**). 3-N,N-DAPSIS gibi yavaş reaksiyona giren öncü maddeler başlangıçta THM oluşumuna katkıda bulunmayıp, daha sonra dezenfektan ile temas süresinin uzunluğuna bağlı olarak THM konsantrasyonunu arttırabilmektedir (Pope ve diğ., 2006; Bull ve diğ., 2009).

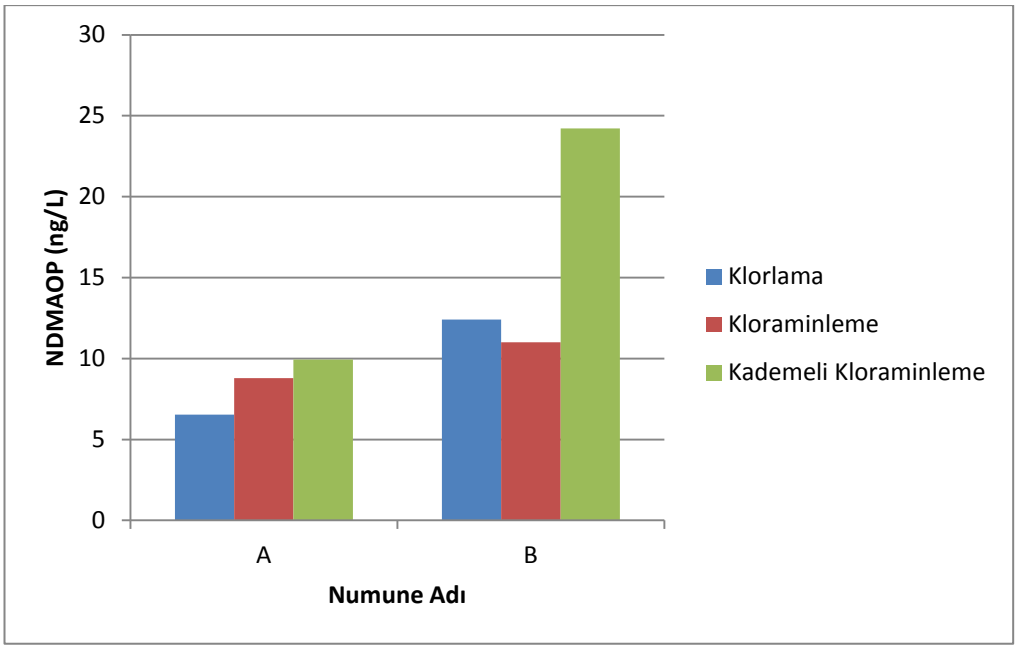


Şekil 5.15: 3-N,N-DAPSIS eklenmiş göl numunesinin farklı dezenfektan uygulamaları sonucunda oluşan THMOP konsantrasyonu

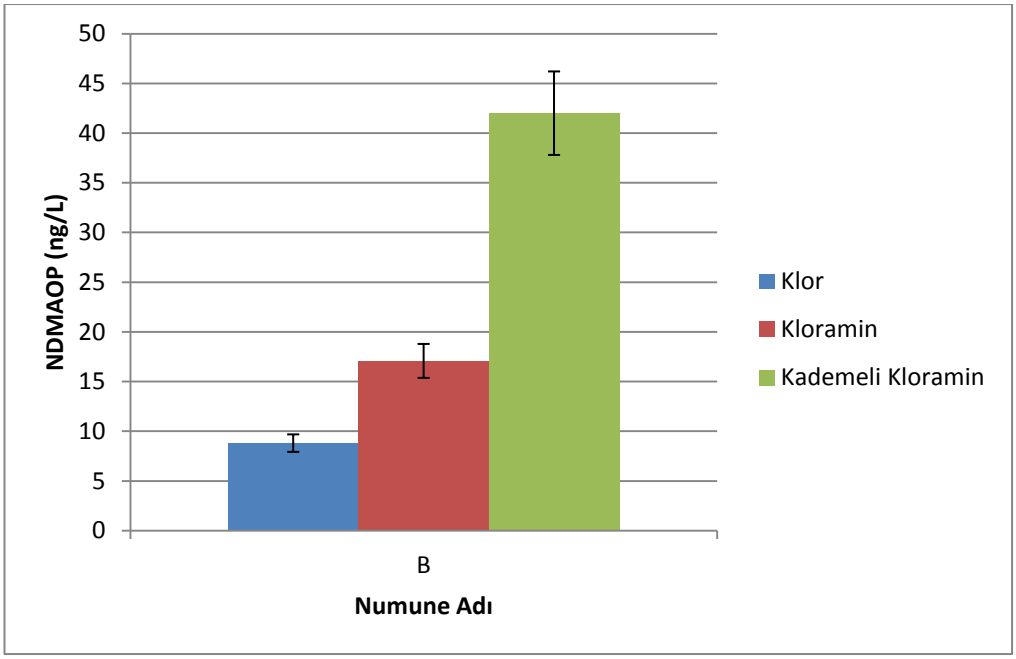
5.4 NDMA Oluşturma Potansiyeli Konsantrasyonları

Göl numunesinde ölçülmüş olan NDMAOP konsantrasyonları 2 mg/L dezenfeksiyonu için birbirine yakın olup oluşturma potansiyeli testinde kullanılan yüksek konsantrasyondaki kloraminin (20 mM) testlerde baskın hale gelmiş olmasından kaynaklanmaktadır. Ancak bazı durumlarda dezenfektan konsantrasyonun artışı sonucunda kloraminleme değil de kademeli kloraminleme en yüksek NDMAOP oluşumuna neden olmuştur. Bu durum kademeli kloraminlemede sisteme amonyak ilavesi sırasında kloramin türlerine bağlı olarak lokal reaksiyonların gerçekleşmiş olmasından kaynaklanabilmektedir. Lokal reaksiyonlar sonucunda Cl_2/N artışına bağlı olarak artan dikloramin miktarı NDMA oluşumunda önemli bir faktör olabilmektedir, bununla birlikte monokloraminin daha çok NDMA oluşturduğunu öne süren çalışmalar da mevcuttur (Choi ve Valentine, 2003; Schreiber ve Mitch**,** 2005; Chen ve Young, 2009; Zhang ve diğ., 2011).

İkinci sette kullanılan göl numunesinin 10 mg/L konsantrasyonundaki dezenfektanların uygulanması sonucunda NDMAOP konsantrasyonunun kademeli kloraminleme sonucunda 42 ng/L'ye kadar ulaştığı görülmektedir (**Şekil 5.17**). İlk sete dikkat edildiğinde mertebedeki farklılık dışında en yüksek NDMAOP miktarının yine kademeli kloraminleme sonucunda ortaya çıkmıştır (24 ng/L) (**Şekil 5.16**). Set-2'de 2 mg/L dezenfektan uygulaması (A numunesi) sonucunda cihazda teknik bir sorun oluştuğundan NDMAOP ölçüm sonucu bulunmamaktadır.



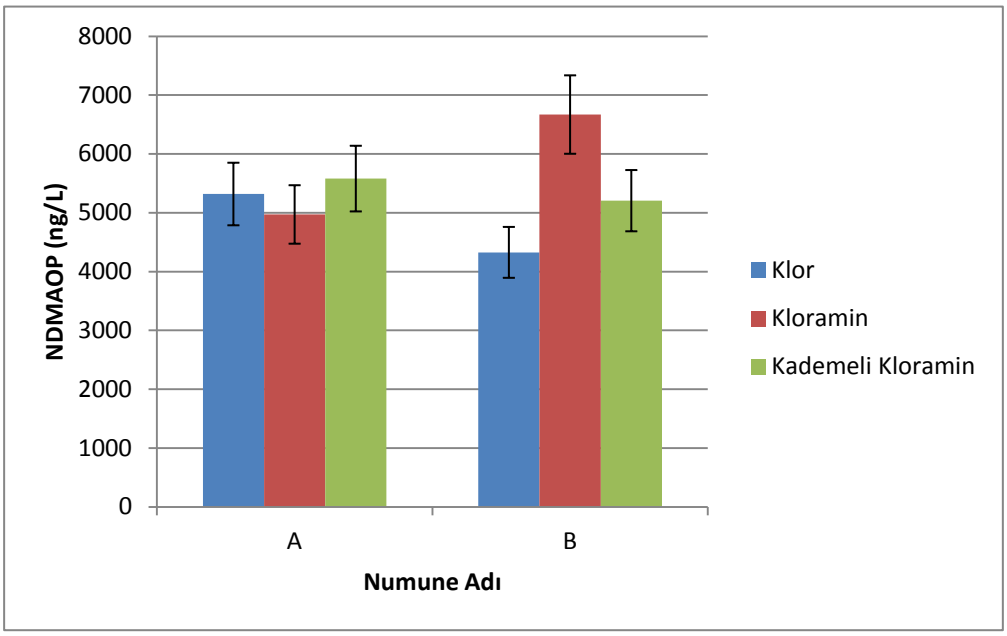
Şekil 5.16: Set-1'de kullanılan göl numunesinin farklı dezenfektan uygulamaları sonucunda oluşan NDMAOP konsantrasyonu



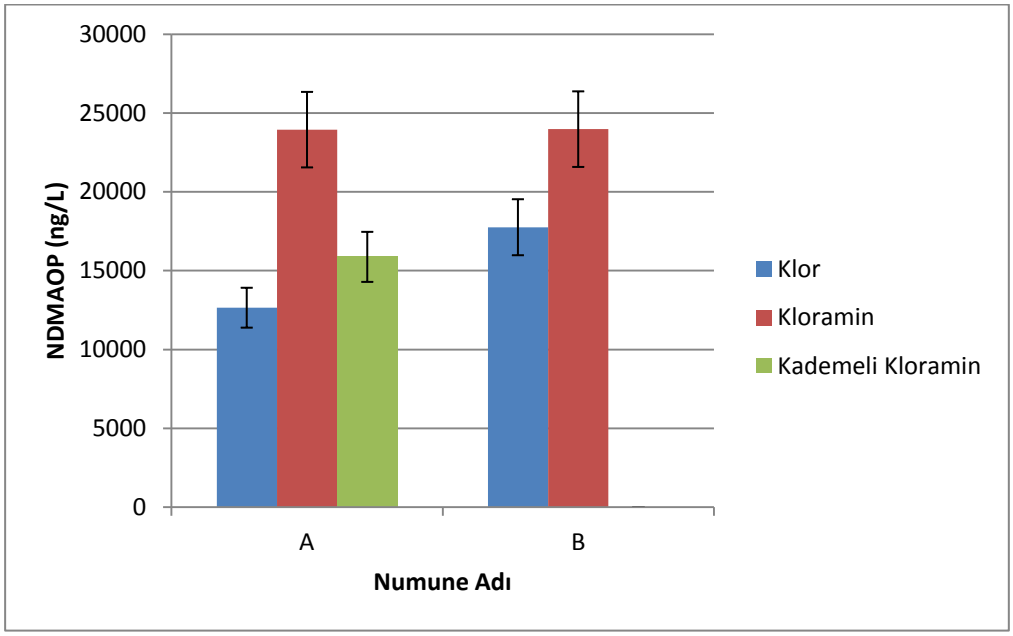
Şekil 5.17: Set-2'de kullanılan göl numunesinin farklı dezenfektan uygulamaları sonucunda oluşan NDMAOP konsantrasyonu

BKC eklenmiş göl numunesiyle gerçekleştirilen ilk sette düşük dezenfektan konsantrasyonunda NDMAOP açısından dezenfektan türlerinin etkisi birbirlerinden farklı olmamıştır. 2 mg/L kloraminlemenin 4900 ng/L ve 10 mg/L kloraminlemenin ise 6600 ng/L NDMA oluşma potansiyeline sahip olduğu görülmüştür (**Şekil 5.18**). İkinci sette 2 mg/L ve 10 mg/L kloraminleme 23000 ng/L dolaylarında NDMA

oluşma potansiyeline neden olmuştur (**Şekil 5.19**). Set-2'de kademeli kloraminleme sonucu NDMAOP konsantrasyonu teknik bir hatadan dolayı ölçülememiştir.



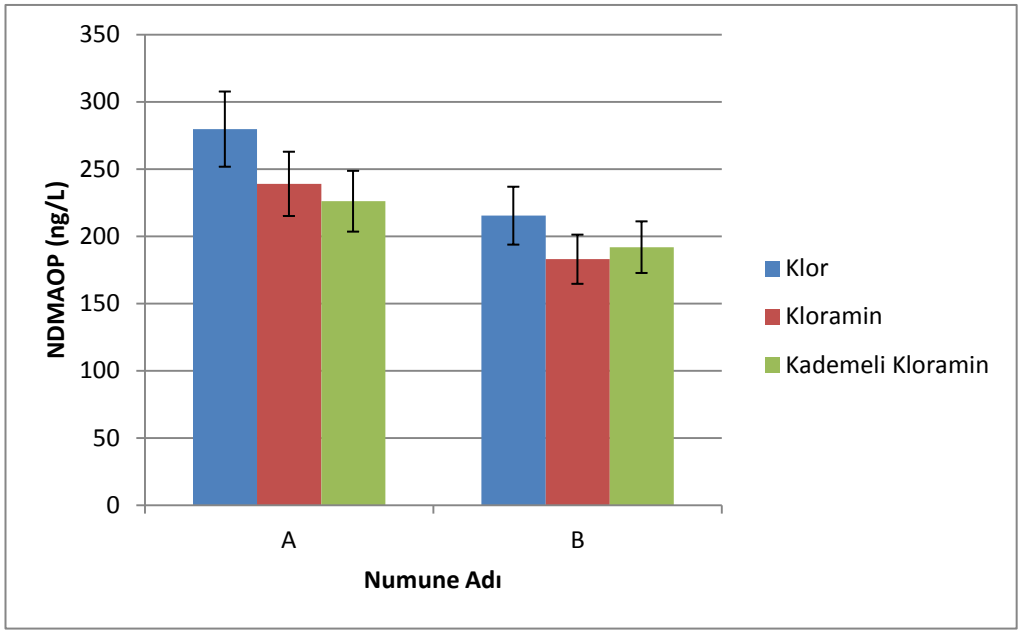
Şekil 5.18: Set-1'de kullanılan BKC eklenmiş göl numunesine farklı dezenfektan uygulamaları sonucunda oluşan NDMAOP konsantrasyonu



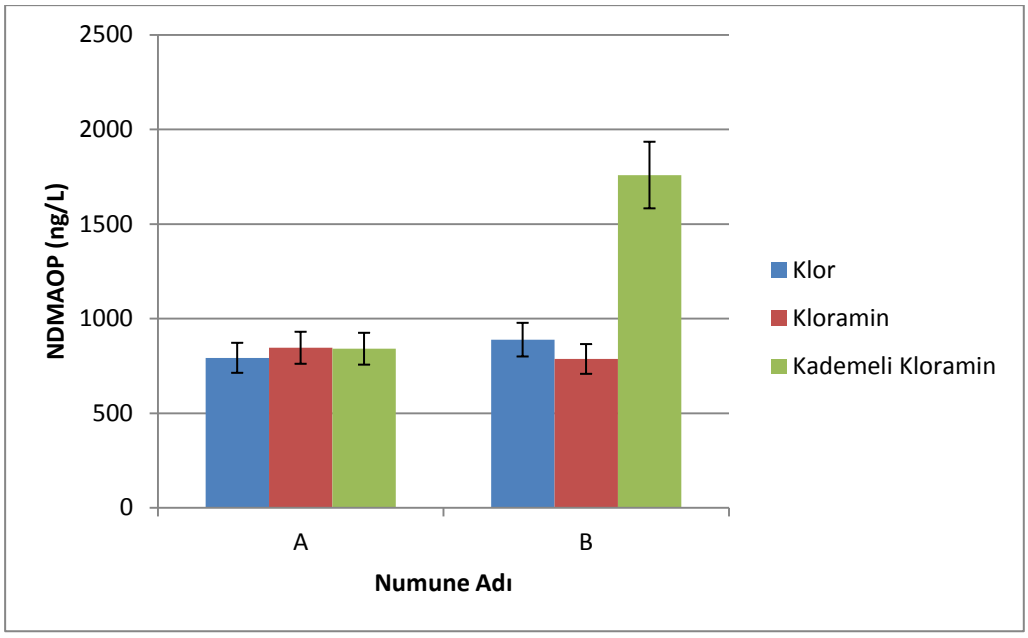
Şekil 5.19: Set-2'de kullanılan BKC eklenmiş göl numunesine farklı dezenfektan uygulamaları sonucunda oluşan NDMAOP konsantrasyonu

3-N,N-DAPSIS eklenmiş göl numunesi ile gerçekleştirilen ilk sette 3-N,N-DAPSIS'in 2 mg/L konsantrasyonda 182 ng/L-270 ng/L arasında NDMA oluşturduğu gözlemlenmiştir (**Şekil 5.20**). İkinci sette dezenfektan konsantrasyonundaki artış klor ve kloramin için NDMAOP konsantrasyonunu

değiştirmemiş (**Şekil 5.21**), ancak dezenfektan konsantrasyonunun artışıyla birlikte kademeli kloraminleme 900 ng/L daha fazla NDMA oluşturmuştur. Kademeli kloraminlemede sisteme eklenen amonyak lokal bazda Cl_2/N oranını etkilemiş ve yüksek konsantrasyon uygulanması sonucunda 3-N,N-DAPSIS maddesinin NDMA oluşumunu tetiklemiş olabilir. 3-N,N-DAPSIS eklenen gölün 2 saat sonundaki NDMA konsantrasyonları hatırlanırsa, 2 saat sonunda NDMA oluşumu tüm konsantrasyonlar ve dezenfeksiyon yöntemleri için ölçüm limitinin altında kalmıştı. Bu da NDMA öncü maddesi olan 3-N,N-DAPSIS'in kısa sürede NDMA oluşturmasa da suda bulunabilecek NDMA öncü maddelerinin şebekede uzun süre bulunması sonucunda NDMA oluşturabileceğini göstermektedir. OP testi sonuçları 3-N,N-DAPSIS'in aslında hem yüksek miktarda THM oluşma potansiyeline sahip olduğunu hem de NDMAOP testi ile yüksek konsantrasyonlarda NDMA oluşturabileceğini göstermiştir (Chang ve diğ., 2011a ; Chang ve diğ., 2011b).



Şekil 5.20: Set-1'de kullanılan 3-N,N-DAPSIS eklenmiş göl numunesine farklı dezenfektan uygulamaları sonucunda oluşan NDMAOP konsantrasyonu



Şekil 5.21: Set-2'de kullanılan 3-N,N-DAPSIS eklenmiş göl numunesine farklı dezenfektan uygulamaları sonucunda oluşan NDMAOP konsantrasyonu

6. TARTIŞMA ve YORUM

Göl suyu numunesine farklı dezenfeksiyon yöntemleri ve farklı dezenfektan konsantrasyonları uygulanması sonucunda 2 saat sonunda TTHM beklendiği gibi klorlama ile en yüksek kloraminleme ile en düşük konsantrasyonda oluşmuştur.

$$TTHM_{Klorlama} > TTHM_{Kademeli\ Kloraminleme} > TTHM_{Kloraminleme}$$

Kademeli kloraminleme ile oluşan THM miktarının klorlama sonucunda oluşana oldukça yakın olması, THM oluşumunun sisteme amonyak ilavesinden önce eklenen klorun 1 saatlik teması sonucunda gerçekleştiğini göstermektedir. Bo ve diğ., (2008) ve Goslan ve diğ., (2009)'nin gerçekleştirdiği çalışmalar da bu durumu desteklemektedir. Kloraminleme ile gerçekleştirilen deneylerde, TTHM konsantrasyonu çoğunlukla ölçüm limitinin altında kalması ise bağlı klorun (kloraminin) düşük reaktivitesi ile açıklanabilir.

Göl suyu numunesine farklı dezenfeksiyon yöntemleri ve farklı dezenfektan uygulamaları sonucunda 2 saat sonunda oluşması beklenen NDMA konsantrasyonu;

$$NDMA_{Klorlama} < NDMA_{kademeli\ kloraminleme} < NDMA_{kloraminleme}$$

şeklindedir.

Bütün sistemlerde iki tür DYÜ'nün (THM ve NDMA) de oluşabilmesi mümkündür. Ancak bazı durumlarda bir madde ya NDMA ya da THM oluşturacağı için diğerinin oluşmama ihtimali de vardır. NDMA oluşumunda kloraminleme kadar kademeli kloraminlemenin de etkili olduğu görülmüştür, ancak kademeli kloraminleme sonucunda hangi DYÜ türünün baskın olacağına karar vermek mümkün değildir. Çünkü deneysel koşullarda, kademeli kloraminleme sırasında lokal reaksiyonlar sonucunda kloramin türü olarak monokloramin yerine farklı kloramin türlerinin oluşturulmuş olması ve Cl_2/N'nın değişmesi bu durumu mümkün kılmaktadır. Deney sırasında karıştırma işleminin daha iyi yapılması bu durumun önüne geçebilir. Ancak, gerçek şartlarda karıştırma tankların yapısına bağlı olarak yapılacağı için hangi tür DYÜ'den ne kadar oluşacağının tahmini kolay olmayacaktır.

Kloraminlemenin yanında kademeli kloraminlemenin de yüksek NDMA oluşturabilmesi, yüksek dezenfektan konsantrasyonunda (10 mg/L) kullanılan Cl_2 miktarının artması, öncü madde yapısına bağlı olarak öncü madde ile reaksiyona giren klorun etkileşimi sonucunda öncü maddeden öncü madde oluşumu ile açıklanabilir. Başlangıçta daha az DYÜ oluşturacak maddelerin klor ile etkileşiminden sonra daha fazla DYÜ oluşturacak türleri oluşturması ve daha sonra tankta kloramin oluşumu yüksek NDMAOP konsantrasyonun nedeni olabilir. Yani kimyasalın yapısında doğrudan kloramin ile reaksiyona girmeyecek maddeler klor ile açığa çıkmış ve daha sonra kloramin ile NDMA oluşturmuş olabilir.

3-N,N-DAPSIS iki saat sonunda arıtma tesisi koşullarında düşünüldüğünde ne THM ne de NDMA oluşumuna etki etmemektedir bununla birlikte aslında yüksek konsantrasyonlarda THM ve NDMA oluşturabileceği yapılan çalışmalar sonucunda görülmüştür. İki saatten sonra 3-N,N-DAPSIS'in ne kadar THM ve NDMA oluşturabileceğinin görülmesi açısından bu çalışma ileride kinetik bir çalışma ile desteklenebilir.

3-N,N-DAPSIS'in yüksek konsantrasyonunda (100 μM) çalışılmış olmasına rağmen 2 saat sonunda THM ve NDMA oluşumu gözlenmemesi şebekede tehdit oluşturmayacağı anlamına gelmemelidir çünkü şebekede bekleme süreleri daha uzundur. İçme suyu kaynaklarında bulunacak yüksek NDMAOP miktarı, yüksek konsantrasyonda öncü madde miktarına maruz kalma ile mümkün olabilmektedir.

Göl suyuna BKC eklenmesi durumunda dezenfektan ile kısa süreli teması (2 saat) sonucunda öncü madde enjekte edilememiş gölden farklı olarak TTHM oluşumuna sebep olabileceği görülmüştür. Bu da DYÜ öncü maddesi olarak BKC'nin, 3-N,N-DAPSIS'ten farklı olarak dezenfektan türleri ile daha çabuk reaksiyona girerek DYÜ oluşturabildiğini göstermiştir. Ayrıca kademeli kloraminlemede TTHM oluşma reaksiyonunun amonyağın ilave edilmesine kadar geçen süre içerisinde gerçekleşmesi ile oluşan THM miktarının klorlama ile 2 saat sonunda oluşan THM miktarına eşit olması, bu öncü maddenin çabuk reaksiyona girdiğini göstermektedir. BKC yalnızca yüksek konsantrasyondaki dezenfektan ile reaksiyona girerek 2 saat sonunda NDMA oluşturmuştur. Bununla birlikte düşük miktardaki BKC'nin (5 μM) aslında çok yüksek NDMAOP'ne sahip olduğu görülmüştür. BKC, 3-N,N-DAPSIS'e göre dezenfektanlarla daha çabuk reaksiyona girmektedir, ancak düşük dezenfektan konsantrasyonunun bu iki madde ile temasının kısa süreli kayda değer THM ya da

NDMA oluşturmaması dezenfektanlara olan düşük afinitesi ile açıklanabilir, dezenfektana olan ilgileri az olduğundan dezenfektanların bu maddelerle reaksiyona girebilmesi için yüksek konsantrasyonda olması gerekmektedir. BKC kısa vadede THM, uzun vadede hem THM hem de NDMA öncü maddesi ve 3-N,N-DAPSIS yalnızca uzun vadede THM öncü maddesidir. Chang ve diğ., (2011a) ve Chang ve diğ., (2011b)'nin gerçekleştirdiği çalışmalar da bu çalışma ile elde edilen sonuçları desteklemektedir.

Setlerde BKC'nin NDMAOP konsantrasyonları arasında büyük farklılık bulunmaktadır. Bu durum ya ekstraksiyon sırasında NDMA'nın uçarak kaybedilmiş olmasıyla ya da sisteme enjekte edilen BKC stok çözeltisinin tankta tam olarak çözülmemiş olmasıyla açıklanabilir. İyi bir karıştırma ile bu durumun üstesinden gelinebileceği düşünülmektedir.

Arıtma tesisi şartları düşünüldüğünde kloraminleme tesis çıkışında neredeyse hiç THM oluşturmamaktadır. Diğer yandan kloraminin şebekede istenilen düzeyde dezenfeksiyonu sağlaması için daha yüksek konsantrasyonda eklenmesi ve daha uzun temas süresi sağlanması gerekebilir. THM oluşumunu azaltabilmekle birlikte, ileride mikrobiyal kirliliği önleyip önlemediğini de ortaya koymak için çalışmalar yürütülebilir.

DYÜ öncü maddesi olarak bilinen maddeler kısa sürede ÇOK konsantrasyonlarından beklenecek miktarda DYÜ oluşturmayabilir. Yani ÇOK'a katkılarının yüksek olması DYÜ oluşumunun da yüksek olacağı anlamına gelmeyebilir. Özellikle, bu çalışmada NDMA öncü maddeleri seçildiği için, kimyasal yapıları THM oluşturmayacak yapıda olabilir. Bu maddelerin içerdiği organik azot miktarı ile NDMAOP arasında bir ilişkinin incelenmesi ilginç olabilir. Ayrıca kontrollü şartlarda molar dönüşüm oranlarının ortaya konulması ve bunların ÇOK ve ÇOA ile ilişkilendirilmesi de yapılacak çalışmalara eklenebilir.

Ham göl suyu numunesinde NDMA öncü madde konsantrasyonu düşük miktarda bulunmaktadır. Ancak çalışmalar, su dağıtım şebekesinde BKC ve 3-N,N-DAPSIS gibi öncü maddelerinin varlığının kısa vadede DYÜ oluşumuna sebep olmasa bile, uzun vadede çok yüksek konsantrasyonlarda NDMA ve THM oluşturabileceğini ve NDMA oluşumunda kloramin kadar kademeli kloraminlemenin ve THM oluşumunda klorlama kadar kademeli kloraminlemenin de etkisi bulunabileceğini

göstermiştir. 2 saat sonunda DYÜ konsantrasyonu düşük miktarda olmasına rağmen, içme suyu şebekesinde öncü madde varlığının yüksek konsantrasyonlarda DYÜ oluşumuna neden olabileceği görülmüştür.

KAYNAKLAR

Ateş, N., Kaplan, S., Sahinkaya, E., Yetis, U., Dilek, F. ve Kitis, M. (2005). Türkiye içme suyu kaynaklarında dezenfeksiyon yan ürünleri. TMMOB Çevre Mühendisleri Odası 6. Ulusal Çevre Mühendisligi Kongresi

Ateş, N., Yilmaz, L., Kitis, M. ve Yetis, U. (2009). Removal of disinfection by-product precursors by UF and NF membranes in low-SUVA waters. *Journal of Membrane Science*, *328*(1-2), 104-112. doi:10.1016/j.memsci.2008.11.044.

Aydın, E. ve Talinli, I. (2012). Analysis of Highly Used Pharmaceuticals and Hormones in Surface Water With Ultra Performance, Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry, basılmamış sonuçlar.

Aydin, E., Yaman, F. B., Ates Genceli, E., Topuz, E., Erdim, E., Gurel, M., Ipek, M. ve Pehlivanoglu-Mantas, E. (2012). Occurrence of THM and NDMA precursors in a watershed: Effect of seasons and anthropogenic pollution. *Journal of Hazardous Materials*.

AWWA, (2005). Factors Affecting the Formation of NDMA in Water and Occurrence.

Bekbölet, M., Uyguner, C., Selcuk, H., Rizzo, L., Nikolaou, A., Meric, S. ve Belgiorno, V. (2005) Application of oxidative removal of NOM to drinking water and formation of disinfection by-products. DESALINATION 176:155-166

Bekbölet, M. (2009). Occurrence and Consequences of Disinfection By-Products in Drinking Waters as Related to Water Shortage Problems in Istanbul Metropolitan City. *Media*, 125-134.

Beler Baykal, B., Tanık, A. ve Gönenç, I.E. (2000). Water Quality in Drinking Water Reservoirs of a Megacity, Istanbul, Environmental Management, 26, 6, 607–614.

Bjergbaek, L.A., Haagensen, J. A.J., Molin, S. ve Roslev, P. (2008). Effect of oxygen limitation and starvation on the benzalkonium chloride susceptibility of Escherichia coli. *Journal of applied microbiology*, *105*(5), 1310-7. doi:10.1111/j.1365-2672.2008.03901.

Bo, L. I., Jiuhui, Q. U., Huijuan, L. I. U. ve Xu, Z. (2008). Formation and distribution of disinfection by-products during chlorine disinfection in the presence of bromide ion. *Chinese Science Bulletin*. doi:10.1007/s11434-008-0336-z.

Bond, T., Huang, J., Templeton, M.R. ve Graham, N. (2011). Occurrence and Control of Nitrogenous Disinfection By-Products in Drinking Water – A Review, Water Research, doi: 10.1016/j.watres.2011.05.034

Bougeard, C.M.M., Goslan, E.H., Jefferson, B. ve Parsons, S.A. (2010). Comparison of the disinfection by-product formation potential of treated waters exposed to chlorine and monochloramine. *Water research*, *44*(3), 729-40. Elsevier Ltd. doi:10.1016/j.watres.2009.10.008.

Bull, R.J., Rice, G. ve Teuschler, L.K. (2009). Determinants of whether or not mixtures of disinfection by-products are similar. *Journal of toxicology and environmental health. Part A*, *72*(7), 437-60. doi:10.1080/15287390802608916.

Chang, E.E., Chiang, P.C., Ko, Y.W. ve Lan, W.H. (2001). Characteristics of organic precursors and their relationship with disinfection by-products. Chemosphere, 44(5), 1231-6.

Chang, H.H., Tung, H.H., Chao, C.C. ve Wang, G.S. (2010). Occurrence of haloacetic acids (HAAs) and trihalomethanes (THMs) in drinking water of Taiwan. *Environmental monitoring and assessment*, *162*(1-4), 237-50. doi:10.1007/s10661-009-0792-1.

Chang, H., Chen, C. ve Wang, G. (2011a). Identification of potential nitrogenous organic precursors for C-, N-DBPs and characterization of their DBPs formation. *Water research*, *45*(12), 3753-64. Elsevier Ltd. doi:10.1016/j.watres.2011.04.027.

Chang, H. H. ve Wang, G. S. (2011b). Correlations between surrogate nitrogenous organic precursors and C-, N-DBP formation. *Water science and technology : a journal of the International Association on Water Pollution Research*, *64*(12), 2395-403. doi:10.2166/wst.2011.823.

Chen, B., Nam, S.N., Westerhoff, P.K., Krasner, S.W. ve Amy, G. (2009). Fate of effluent organic matter and DBP precursors in an effluent-dominated river: a case study of wastewater impact on downstream water quality. *Water research*, *43*(6), 1755-65. Elsevier Ltd. doi:10.1016/j.watres.2009.01.020.

Chen, B. ve Westerhoff, P. (2010). Predicting disinfection by-product formation potential in water. *Water Research*, *44*(13), 3755-3762. Elsevier Ltd. doi:10.1016/j.watres.2010.04.009.

Chen C., Zhang X., Zhu L., Liu J., He W. ve Han H. (2008). Disinfection by-product and their precursors in a water treatment plant in North China: Seasonal cahnges and fraction analysis. . *The Science of the total environment*, *397*, 140-147. Elsevier B.V. doi:10.1016/j.scitotenv.2008.02.032.

Chen, W.H. ve Young, T.M. (2009). Influence of nitrogen source on NDMA formation during chlorination of diuron. *Water research*, *43*(12), 3047-56. Elsevier Ltd. doi:10.1016/j.watres.2009.04.020.

Choi, J.H. ve Valentine, R.L. (2002). Formation of N-nitrosodimethylamine (NDMA) from reaction of monochloramine : a new disinfection by-product. *Water Research*, *36*, 817-824.

Choi, J.H. ve Valentine, R.L. (2003). N-nitrosodimethylamine Formation By Free-Chlorine-Enhanced Nitrosation of Dimethylamine, Environmental Science and Technology, 37(21), 4871-4876

Chow, A.T., Dahlgren, R.A., Zhang, Q. ve Wong, P.K. (2008). Relationships between specific ultraviolet absorbance and trihalomethane precursors of different carbon sources. *Journal of Water Supply: Research and Technology—AQUA*, *57*(7), 471. doi:10.2166/aqua.2008.064.

Chu, W., Gao, N., Deng, Y., Templeton, M.R. ve Yin, D. (2011). Impacts of drinking water pretreatments on the formation of nitrogenous disinfection by-products. *Bioresource technology*, *102*(24), 11161-6. Elsevier Ltd. doi:10.1016/j.biortech.2011.09.109.

Clark, R.M., Hurst, C.J., Regli, S. (1993). Costs and benefits of pathogen control in drinking-water.In: Safety of water disinfection: balancing chemical and microbial risks. Craun G.F. ed. ILSI Press, Washington, D.C.

Echigo, S., Itoh, S. ve Ando, R. (2008). Contribution of Organic Bromines to the Genotoxicity of Chlorinated Water: A Combination of Chromosomal Aberration Test and Total Organic Bromine Analysis Disinfection By-Products in Drinking Water. August 5,65-77.

El-aty, A.M.A., Ibrahim, M.B.M., El-dib, M.A., ve Radwan, E.K. (2009). Influence of Chlorine on Algae as Precursors for Trihalomethane and Haloacetic Acid Production. *Health (San Francisco)*, *6*(9), 1215-1220.

European Commission (1998). The Drinking Water Directive. http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:1998:330:0032:0054:EN:PDF.

Ferk, F., Misík, M., Hoelzl, C., Uhl, M., Fuerhacker, M., Grillitsch, B. ve Parzefall, W., (2007). Benzalkonium chloride (BAC) and dimethyldioctadecyl-ammonium bromide (DDAB), two common quaternary ammonium compounds, cause genotoxic effects in mammalian and plant cells at environmentally relevant concentrations. Mutagenesis, 22(6), 363-70. doi:10.1093/mutage/gem027.

Gopal, K., Tripathy, S.S., Bersillon, J.L., ve Dubey, S.P. (2007). Chlorination byproducts, their toxicodynamics and removal from drinking water. *Journal of hazardous materials*, *140*(1-2), 1-6. doi:10.1016/j.jhazmat.2006.10.063.

Goslan, E.H., Krasner, S.W., Bower, M., Rocks, S.A., Holmes, P., Levy, L. S. ve Parsons, S.A. (2009). A comparison of disinfection by-products found in chlorinated and chloraminated drinking waters in Scotland. *Water research*, *43*(18), 4698-706. Elsevier Ltd. doi:10.1016/j.watres.2009.07.029.

Gönenç, I.E. ve diğ., (1995). İstanbul'un Mevcut ve Potansiyel İçmesuyu Kaynaklarının Korunması Projesi, Büyükçekmece Havzası Sonuç Raporu, Proje Koordinatörü: İ. Ethem Gönenç, T.C. Çevre Bakanlığı, Çevre Koruma Genel Müdürlüğü.

Gunten U.V. ve Pinkernell, U. (2000). Ozonation of bromide-containing drinking waters : a delicate balance between disinfection and bromate formation. *Main*, 53-60.

Guo, Y.C. ve Krasner, S.W., (2009). Occurrence of Primidone, Carbamazepine, Caffeine, and Precursors for N-Nitrosodimethylamine in Drinking Water Sources Impacted by Wastewater, Journal of the American Water Resources Association, 45, 58-67.

Health Canada (2010). Guidelines for Canadian Drinking Water Quality. http://www.hc-sc.gc.ca/ewh-semt/alt_formats/hecs-sesc/pdf/pubs/water-eau/2010-sum_guide-res_recom/sum_guide-res_recom-eng.pdf.

Huy, N.V., Murakami, M., Sakai, H., Oguma, K., Kosaka, K., Asami, M., ve Takizawa, S. (2011). Occurrence and formation potential of N-nitrosodimethylamine in ground water and river water in Tokyo. *Water research*, *45*(11), 3369-77. Elsevier Ltd. doi:10.1016/j.watres.2011.03.053.

Iriarte-Velasco, U., Álvarez-Uriarte, J.I., ve González-Velasco, J.R. (2007). Removal and structural changes in natural organic matter in a Spanish water treatment plant using nascent chlorine. *Separation and Purification Technology*, *57*(1), 152-160. doi:10.1016/j.seppur.2007.03.024.

İÇDR,. İstanbul Çevre Durum Raporu 2006-2007. (2007). T.C. İstanbul Valiliği, Çevre ve Orman İl Müdürlüğü, İstanbul.

İTASHY. (2005). İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkındaki Yönetmelik Resmi Gazete Tarihi: 17.02.2005 Resmi Gazete Sayısı: 25730.

Jones, D.B., Saglam, A., Triger, A., Song, H., ve Karanfil, T. (2011). I-THM formation and speciation: preformed monochloramine versus prechlorination followed by ammonia addition. Environmental science & technology, 45(24), 10429-37. doi:10.1021/es202745t.

Kitis, M., Karanfil, T., Wigton, A., ve 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), 3834-48. Retrieved from http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/12369529.

Kitis, M., Kilduff, J.E., ve Karanfil, T. (2001). Isolation of dissolved organic matter (DOM) from surface waters using reverse osmosis and its impact on the reactivity of DOM to formation and speciation of disinfection by-products. *Water research*, *35*(9), 2225-34. Retrieved from http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/11358302.

Krasner, S.W., Weinberg, H.S., Richardson, S.D., Pastor, S.J., Chinn, R., Sclimenti, M.J., Onstad, G.D. veThruston, A.D. (2006). Occurrence of a new generation of disinfection byproducts. Environ. Sci. Technol. 40, 7175-7185.

Krasner, S.W., Westerhoff, P., Chen, B., Rittmann, B. E. ve Amy, G. (2009). Occurrence of disinfection byproducts in United States wastewater treatment plant effluents. *Environmental science & technology*, *43*(21), 8320-5. doi:10.1021/es901611m.

Kristiana, I., Alipike, B.P., Joli, C.A., Heitz, A., ve Trolio, R. (2010). Understanding the behaviour of moiecuiar weight fractions of naturai organic matter to improve water treatment processes. *Water*..

Larson, R.A. ve Rockwell, A.L. (1979). Chloroform and chlorophenol production by decarboxylation of natural acids during aqueous chlorination. Environ Sci Technol, 13(3): 325-329.

Leenheer, J.A., Dotson, A. veWesterhoff, P. (2007). DISSOLVED ORGANIC NITROGEN FRACTIONATION. *Science*, *1*, 45-56.

Le Roux, J., Gallard, H. ve Croué, J.P. (2011). Chloramination of nitrogenous contaminants (pharmaceuticals and pesticides): NDMA and halogenated DBPs formation. *Water research*, *45*(10), 3164-74. doi:10.1016/j.watres.2011.03.035.

Lin, H.C. ve Wang, G.S. (2011). Effects of UV/H_2O_2 on NOM fractionation and corresponding DBPs formation. *Desalination*, *270*(1-3), 221-226. Elsevier B.V. doi:10.1016/j.desal.2010.11.049.

Liu, W., Zhao, Y., Chow, C. W. K. ve Wang, D. (2011). Formation of disinfection byproducts in typical Chinese drinking water. Journal of Environmental Sciences, 23(6), 897-903. The Research Centre for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences. doi:10.1016/S1001-0742(10)60493-7.

Maktav, D. ve Erbek, F.S. (2005). Analysis of Urban Growth Using Multi-Temporal Satellite Data in Istanbul,Turkey, International Journal of Remote Sensing, 26,4,797 – 810.

Matilainen, A., ve Sillanpää, M. (2010). Removal of natural organic matter from drinking water by advanced oxidation processes. *Chemosphere*, *80*(4), 351-65. Elsevier Ltd. doi:10.1016/j.chemosphere.2010.04.067.

Mitch, W.A. ve Sedlak, D.L. (2002). Formation of from Dimethylamine during Chlorination. *Environmental Science & Technology*, *36*(4), 588-595.

Mitch, W.A., Sharp, J.O., Trussell, R.R., Valentine, R.L., Alvarez-Cohen, L., Sedlak, D.L., (2003a). N-nitrosodimethylamine (NDMA) as a Drinking Water Contaminant: A Review. *Environmental Engineering Science*, 20, 389-404.

Mitch, W.A, Gerecke, A. C., ve Sedlak, D.L. (2003b). A N-Nitrosodimethylamine (NDMA) precursor analysis for chlorination of water and wastewater. *Water research*, *37*(15), 3733-41. doi:10.1016/S0043-1354(03)00289-6

Moroğlu, M. (2007). Avrupa Birliği Su Çerçeve Yönergesi ve Yönergenin Türkiye'de Uygulanması: Büyükçekmece Havzası Örneği, (Yüksek Lisans Tezi), İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Nawrocki, J. ve Andrzejewski, P. (2011). Nitrosamines and water. *Journal of hazardous materials*, *189*(1-2), 1-18. Elsevier B.V. doi:10.1016/j.jhazmat.2011.02.005.

Oğur, R., Tekbaş, Ö.F. ve Hasde, M. (2004). Klorlama rehberi (İçme ve Kullanma Sularının Klorlanması).

Oliver, B.G. ve Shindler, D.B. (1980). Trihalomethanes from the chlorination of aquatic algae. *Environmental science & technology*, *14*(12), 1502-5. doi:10.1021/es60172a004.

Pehlivanoglu-Mantas, E. ve Sedlak, D.L. (2006). The fate of wastewater-derived NDMA precursors in the aquatic environment. *Water research*, *40*(6), 1287-93. doi:10.1016/j.watres.2006.01.012.

Pehlivanoglu-Mantas, E. & Sedlak, D.L. (2006). Wastewater-Derived Dissolved Organic Nitrogen: Analytical Methods, Characterization, and Effects—A Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, *36*(3), 261-285. doi:10.1080/10643380500542780.

Pehlivanoglu-Mantas, E. ve Sedlak, D.L. (2008). Measurement of dissolved organic nitrogen forms in wastewater effluents : Concentrations, size distribution and NDMA formation potential. *Small*, *42*, 3890-3898. doi:10.1016/j.watres.2008.05.017.

Pehlivanoglu Mantas, E., Gurel, M. ve Ates-Genceli, E. (2010). Büyükçekmece Havzası'nda N-Nitrosodimetilamin (NDMA) ve Trihalometan (THM) Oluşumlarının Değerlendirilmesi. 3. Ara Rapor, *Tübitak Kariyer Projesi*. Proje No:108Y311, İstanbul.

Plewa, M.J., Wagner, E.D., Muellner, M.G., Hsu, K.M. ve Richardson, S.D. (2008). Comparative Mammalian Cell Toxicity of N-DBPs and C-DBPs Disinfection By-Products in Drinking Water. August 5, 36-50.

Pope, P., Speitel G. ve Collins., M. (2006) Kinetics of dihaloacetic acid formation during chloramination. *Journal American Water Works Association*, 98:107-120

Randtke, J.S. (2005). White's Handbook of Chlorination and Alternative Disinfectats. Chapter 2. Blach&Veatch Corporation. 5th Edition.

Richardson, S.D., Plewa, M.J., Wagner, E.D., Schoeny, R. ve Demarini, D.M. (2007). Occurrence, genotoxicity, and carcinogenicity of regulated and emerging disinfection by-products in drinking water: a review and roadmap for research. *Mutation research*, *636*(1-3), 178-242. doi:10.1016/j.mrrev.2007.09.001.

Rook J.J. (1974). Formation of Haloforms During Chlorination of Natural Waters. Water Treatment Examination, 23, 234-243.

Schreiber, I. M. ve Mitch,W.A. (2005) The influence of the order of reagent addition on N-nitrosodimethylamine formation. *Environ. Sci.Technol*., 39(10), 3811–3818.

Schäfer, A.I., Schwicker, U., Fischer, M.M., Fane, A.G. ve Waite, T.D. (2000). Microfiltration of colloids and natural organic matter. *Journal of Membrane Science*, *171*, 151-172.

Sedlak, D.L., ve Von Gunten, U. (2011). Chemistry. The chlorine dilemma. Science (New York, N.Y.), 331(6013), 42-3. doi:10.1126/science.1196397.

Shan, J., Hu, J., Kaplan-Bekaroglu, S., Song, H. ve Karanfil, T. (2012). The effects of pH, bromide and nitrite on halonitromethane and trihalomethane formation from amino acids and amino sugars. *Chemosphere*, *86*(4), 323-328. Elsevier Ltd. doi:10.1016/j.chemosphere.2011.09.004.

Shen, R. ve Andrews, S.A. (2011). Demonstration of 20 pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) as nitrosamine precursors during chloramine disinfection. *Water research*, *45*(2), 944-52. Elsevier Ltd. doi:10.1016/j.watres.2010.09.036.

Świercz, R., Hałatek, T., Wąsowicz, W., Kur, B., Grzelińska, Z. ve Majcherek, W. (2008). Pulmonary Irrigation After Inhalation Exposure to Benzalkonium Chloride in Rats.. *Environmental Health*, *21*(2), 157-163. doi:10.2478/v10001-008-00201.

Şahinkaya, E., Ates, N., Atlı, E., Tokmak, B., Çapar, G., Sanin, F., Celtemen, P., Baltacı, F., Yetis, U. ve Dilek, F. (2005) Içme suyu amaçlı baraj göllerinde trihalometan olusum potansiyeli. TMMOB Çevre Mühendisleri Odası 6. Ulusal Çevre Mühendisligi Kongresi, Bildiriler Kitabı, İstanbul.:pp. 11-22.

Şanlısoy, A. (2002). İstanbul'daki Su Toplama Havzalarında Yaşanan Sorunlar, Nedenleri ve Çözüm Önerileri, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul.

Tezel, U. ve Pavlostathis, S.G. (2009). Transformation of benzalkonium chloride under nitrate reducing conditions. *Environmental science & technology*, *43*(5), 1342-8. Retrieved from http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19350901.

Tokmak, B., Capar, G., Dilek, F. ve Yetis, U. (2004). Trihalomethanes and Associated Potential Cancer Risks in the Water Supply in Ankara, Turkey, *Environmental Research*, 96, 345-352.

Topuz, E., Aydin, E. ve Pehlivanoglu-Mantas, E. (2012). A practical LC-MS/MS method for the detection of NDMA at ng/L concentrations in multiple water matrices, *Water, Air, Soil, Pollution,(Yayınlamak üzere kabul edildi).*

Wang, L., Hu, H., Wang, C. ve Koichi, F. (2007). Change in genotoxicity of wastewater during chlorine dioxide and chlorine disinfections and the influence of ammonia nitrogen. Frontiers of Environmental Science & Engineering in China, 1(1), 18-22. doi:10.1007/s11783-007-0003-7.

Wei, Qunshan, Wang, D., Wei, Q., Qiao, C., Shi, B. ve Tang, H. (2008). Size and resin fractionations of dissolved organic matter and trihalomethane precursors from four typical source waters in China. *Environmental monitoring and assessment*, *141*(1-3), 347-57. doi:10.1007/s10661-007-9901-1.

WHO (2000). EHC 216: Disinfectants and Disinfectant By-products.

WHO, (2002). N-Nitrosodimethylamine, Concise International Chemical Assessment Documents (CICADs) 38. Available at: http://www.who.int/ipcs/publications/cicad/en/cicad38.pdf.

WHO (2004). Guidelines for drinking-water quality, 3rd ed.

WHO (2011). Guidelines for Drinking-water Quality.FOURTH EDITION. http://whqlibdoc.who.int/publications/2011/9789241548151_eng.pdf.

Xiao, F., Zhang, X., Zhai, H., Yang, M. ve Lo, I. M.C. (2010). Effects of enhanced coagulation on polar halogenated disinfection byproducts in drinking water. *Separation and Purification Technology*, *76*(1), 26-32. Elsevier B.V. doi:10.1016/j.seppur.2010.09.016.

Xie, Y.F. (2004). Disinfection By-Products in Drinking Water: Formation, Analysis, and Control. CRC Press, Boca Raton, Florida, USA.

Xu, B., Ye, T., Li, D.P., Hu, C.Y., Lin, Y.L., Xia, S.J., Tian, F.X. ve diğ. (2011). Measurement of dissolved organic nitrogen in a drinking water treatment plant: size fraction, fate, and relation to water quality parameters. *The Science of the total environment*, *409*(6), 1116-22. Elsevier B.V. doi:10.1016/j.scitotenv.2010.12.016.

USEPA, (1991). Guidance Manual for Compliance with the Filtration and Disinfection Requirements for Surface Water Sources. United States Environmental Protection Agency, USA. EPA Number: 570391001 http://www.epa.gov/safewater/mdbp/guidsws.pdf

USEPA, (1998). Disinfectants/Disinfection by-products. Final rule, Federal Register 63 (241), 69390.

USEPA, (2006). Reregistration Eligibility Decision for Alkyl Dimethyl Benzyl Ammonium Chloride (ADBAC). *Federal Register*, (August).

Uyak, V. (2006) Multi-pathway risk assessment of trihalomethanes exposure in Istanbul drinking water supplies. *Environment International*, 32:12-21.

Uyak, V. ve Toroz, I. (2007a). Disinfection by-product precursors reduction by various coagulation techniques in Istanbul water supplies, 141, 320-328.

Uyak, V. ve Toroz, I. (2007b). Investigation of bromide ion effects on disinfection by-products formation and speciation in an Istanbul water supply, *Journal of Hazardous Materials,* 149, 445-451.

Uyak, V., Ozdemir, K. ve Toroz, I. (2007). Multiple linear regression modeling of disinfection by-products formation in Istanbul drinking water reservoirs, *The Science of the Total Environment* 378, 269-280. doi:10.1016/j.scitotenv.2007.02.041

Uyak, V., Ozdemir, K. ve Toroz, I. (2008). Seasonal variations of disinfection by-product precursors profile and their removal through surface water treatment plants. *The Science of the total environment*, *390*(2-3), 417-24. doi:10.1016/j.scitotenv.2007.09.046.

Ye, B., Wang, W., Yang, L., Wei, J., ve E, X. (2009). Factors influencing disinfection by-products formation in drinking water of six cities in China. *Journal of hazardous materials*, *171*(1-3), 147-52. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.05.117.

Zhang, H., Liu, H., Zhao, X., Qu, J., ve Fan, M. (2011). Formation of disinfection by-products in the chlorination of ammonia-containing effluents: significance of Cl_2/N ratios and the DOM fractions. *Journal of hazardous materials*, *190*(1-3), 645-51. Elsevier B.V. doi:10.1016/j.jhazmat.2011.03.098.

Zularisama, A.W., Ahmad, A., Sakinah, M., Ismail, A.F., Matsuurad, T. (2011). Role of natural organic matter (NOM), colloidal particles, and solution chemistry on ultrafiltration performance. *Separation and Purification Technology,78,* 189-200. Doi:10.1016/j.seppur.2011.02.001.

Url-1 < http://www.bt.cdc.gov> Alındığı Tarih: 14.04.2012.

Url-2 < http://chem.sis.nlm.nih.gov/chemidplus/chemidheavy.jsp> Alındığı Tarih: 16.04.2012.

Url-3 < http://www.chemicalbook.com/ProductIndex_EN.aspx> Alındığı Tarih: 16.04.2012.

Url-4 < http://toxnet.nlm.nih.gov > Alındığı Tarih: 30.04.2012.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Tuğba ÖZŞENTÜRK

Doğum Yeri ve Tarihi: İstanbul/ 26.07.1985

Lisans: Anadolu Üniversitesi/ Eskişehir

İletişim: tugbaozsenturk@yahoo.com