

ÖNSÖZ

Tez çalışmam boyunca tecrübeleriyle bana yol gösteren ve desteklerini esirgemeyen değerli hocam Sayın Doç. Dr. İsmail TORÖZ'e;

Çalışmamın her aşamasındaki değerli katkılarından dolayı Araş. Gör. Vedat UYAK'a;

Numunelerin toplanması aşamalarında sabırla bana eşlik eden ağabeyim Melih AĞRA'ya;

Her zaman, her durumda yanımda olarak bana büyük destek veren değerli dostum ve meslektaş'ım Begüm ERÖZTÜRK'e;

Manevi desteğini esirgemeyen değerli nişanlım Serkan İŞGÖREN'e;

Her zaman yanımda olup bana maddi ve manevi açıdan çok büyük destek veren aileme ve emeği geçen herkese sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Haziran | 2005

Melike AĞRA

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	ii
İÇİNDEKİLER	iii
KISALTMALAR	v
TABLO LİSTESİ	vi
ŞEKİL LİSTESİ	viii
ÖZET	x
SUMMARY	xii
1. GİRİŞ	1
1.1 Anlam ve Önemi	1
1.2 Amaç ve Kapsam	2
2. İÇME SULARINDA DEZENFEKSİYON YAN ÜRÜNLERİ (DBP)	3
2.1 Genel	3
2.2 Dezenfeksiyon Yan Ürünlerinin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	4
2.3 Dezenfeksiyon Yan Ürünleri Arasındaki Korelasyon	4
2.4 DBP Oluşum Mekanizmalarının İncelenmesi	5
2.5 Doğal Organik Madde Yapılarının DBP Oluşumuna Etkileri	7
2.6 Dezenfeksiyon Yan Ürünlerinin Sağlık Üzerine Etkileri	9
3 DBP OLUŞUMUNU ETKİLEYEN FAKTÖRLER	10
3.1 Su Kalitesi Parametreleri	10
3.1.1 TOK konsantrasyonu ve organik madde türü	11
3.1.2 Bromür konsantrasyonu	12
3.2 İşletme Parametreleri	13
3.2.1 Klor dozu	13
3.2.2 Reaksiyon süresi	14
3.2.3 Sıcaklık	15
3.2.4 pH	16
4 DBP KONTROLÜ VE OLUŞUMUNUN MODELLENMESİ	18
4.1 DBP Kontrolü	18
4.2 DBP Oluşumunun Modellenmesi	19
5 MATERYAL VE METOD	23
5.1 Ham Su ve Şebeke Suyuna Ait Özellikler	23
5.1.1 Ham su (Yuvacık Barajı)	23

5.1.2	İzmit şehir şebekesi içme suyu arıtma tesisi ve dağıtım şebekesi	23
5.2	Örnekleme Metodu	24
5.2.1	Numunelerin toplanması	25
5.2.1	Klorlama prosedürü	27
5.2.2	pH ayarlama	27
5.2.3	KBr ilavesi	27
5.3	Analiz Yöntemleri	28
5.3.1	THM analizi	28
5.3.2	TOK analizi (Yanma kızılötesi metodu)	28
5.3.3	UV ₂₅₄ analizi	29
5.3.4	Serbest klor tayini	29
5.4	İstatistiksel Analiz	29
6	SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ	31
6.1	Şebeke Suyunda THM Oluşumu	31
6.1.1	THM türlerinin değerlendirilmesi ve korelasyonu	31
6.1.2	Şebeke suyunda THM oluşumunu etkileyen parametreler	33
6.2	Yuvacık Barajı Ham Suyunda THM Oluşumu	36
6.2.1	THM türlerinin değerlendirilmesi ve korelasyonu	36
6.2.2	Ham suda THM oluşumunu etkileyen parametreler	37
6.2.2.1	Klor dozu ve reaksiyon süresi	37
6.2.2.2	pH	39
6.2.2.3	Bromür konsantrasyonu	41
6.3	THM Oluşumunun Modellenmesi	43
6.3.1	Şebeke suyunda THM oluşumunun modellenmesi	43
6.3.2	Ham suda THM oluşumunun modellenmesi	46
6.3.2.1	Model 1	46
6.3.2.2	Model 2	48
6.3.2.3	Model 3	50
7	SONUÇ	53
	KAYNAKLAR	57
	EKLER	63
	ÖZGEÇMİŞ	78

KISALTMALAR

ABD	: Amerika Birleşik Devletleri
AWWA	: American Water Works Association
BDCM	: Bromodiklorometan
BFM	: Bromoform
CDBM	: Klorodibromoform
CFM	: Kloroform
D/DBP	: Disinfectant/ Disinfection By-Products
DBAA	: Dibromoasetik Asit
DCAA	: Dikloroasetik Asit
DOC	: Dissolved Organic Compound
EPA	: Environmental Protection Agency
GAC	: Granular Active Carbon
GS	: Gas Cromotography
HAA	: Haloasetik asit
İSU	: İzmit Su ve Kanalizasyon İdaresi
MBAA	: Monobromoasetik Asit
MCAA	: Monokloroasetik Asit
MCL	: Maximum Contamination Level
MS	: Mass Spectrometry
NOM	: Natural Organic Matter
PACl	: Polialuminyumklorür
SPSS	: Statistical Package for Social Science
TBM	: Tribromometan
TCAA	: Trikloroasetik Asit
TCM	: Triklorometan
THM	: Trihalometan
TOK	: Toplam Organik Karbon
TOX	: Total Organik Halojen
USEPA	: United States Environmental Protection Agency
UV	: Ultraviole

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1	THM’lerin Özellikleri	4
Tablo 2.2	Su Ortamındaki Hümik Maddenin % Kompozisyonları	8
Tablo 3.1	Tipik Su Kalitesi Parametreleri	10
Tablo 5.1	İzmit Şebeke Suyundan Numune Alınan Noktalar ve Arıtma Tesisine Olan Uzaklıkları	25
Tablo 5.2	Numunelerde İzlenen Parametreler ve Değişim Aralıkları	26
Tablo 5.3	Ham Su Deneysel Çalışma Kriterleri ve Değişim Aralıkları	26
Tablo 6.1	Türlerin Oluşumuna Ait İstatistiksel Veriler	32
Tablo 6.2	Şebeke Suyu Analizlerinde Saptanan Türler Arasındaki Korelasyon	32
Tablo 6.3	Ham Suda Yapılan Tüm Analizlerde Oluşan THM Ve Türlere Ait İstatistiksel Veriler	37
Tablo 6.4	Ham Su Analizlerinde Elde Edilen Türlerin Pearson Korelasyon Matrisi	37
Tablo 6.5	Model Değişkenlerine Ait İstatistiksel Veri Tablosu	444
Tablo 6.6	Modele Ait İstatistiksel Veriler	44
Tablo 6.7	Katsayılara Ait İstatistiksel Veriler	44
Tablo 6.8	Veriler Arası Pearson Korelasyon Matrisi	44
Tablo 6.9	Model 1’e Ait İstatistiksel Veriler	46
Tablo 6.10	Model 1 İstatistiksel Sonuçlar	47
Tablo 6.11	Katsayılara Ait İstatistiksel Veriler	47
Tablo 6.12	Veriler Arası Pearson Korelasyon Matrisi	47
Tablo 6.13	Model 2’ye Ait İstatistiksel Veriler	49
Tablo 6.14	Model 2 İstatistiksel Sonuçlar	49
Tablo 6.15	Katsayılara Ait İstatistiksel Veriler	49
Tablo 6.16	Veriler Arası Pearson Korelasyon Matrisi	49
Tablo 6.17	Model 3’e Ait İstatistiksel Veriler	51
Tablo 6.18	Model 3 İstatistiksel Sonuçlar	51
Tablo 6.19	Katsayılara Ait İstatistiksel Veriler	51
Tablo 6.20	Veriler Arası Pearson Korelasyon Matrisi	522
Tablo EK 2.1	23.02.2004 Tarihli Numunelerin Ölçüm Sonuçları	644
Tablo EK 2.2	27.02.2004 Tarihli Numunelerin Ölçüm Sonuçları	644
Tablo EK 2.3	23.04.2004 Tarihli Numunelerin Ölçüm Sonuçları	644
Tablo EK 2.4	21.05.04 Tarihli Numunelerin Ölçüm Sonuçları	655
Tablo EK 2.5	22.07.2004 Tarihli Numunelerin Ölçüm Sonuçları	655
Tablo EK 2.6	22.10.2004 Tarihli Numunelerin Ölçüm Sonuçları	655
Tablo EK 2.7	22.02.2005 Tarihli Numunelerin Ölçüm Sonuçları	666
Tablo EK 2.8	21.04.2005 Tarihli Numunelerin Ölçüm Sonuçları	666
Tablo EK 3.1	I. Set Deney Sonuçları	71
Tablo EK 3.2	I. Set Kontrol Grubu Deney Sonuçları	71
Tablo EK 3.3	I. Sete Ait Klor-THM Korelasyonu	72
Tablo EK 3.4	I. Sete Ait Zaman –THM Korelasyonu	72

Tablo EK 3.5	II. Set Deney Sonuçları	72
Tablo EK 3.6	II. Set Kontrol Grubu Deney Sonuçları	73
Tablo EK 3.7	II. Set Kontrol Grubu Deney Sonuçları	74
Tablo EK 3.8	II. Sete Ait pH-THM Korelasyonu	74
Tablo EK 3.9	III. Set Deney Sonuçları	75
Tablo EK 3.10	III. Set Kontrol Grubu Deney Sonuçları	77
Tablo EK 3.11	III. Sete Ait KBr-THM Korelasyonu	77

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1	Resorsinol ve Fulvikasidin Haloform Reaksiyonları	6
Şekil 3.1	TOK ve Bromür Konsantrasyonunun THM Oluşumuna Etkisi	13
Şekil 3.2	Klor Dozunun THM Oluşumuna Etkisi	14
Şekil 3.3	Alum ile Koagüle Edilmiş Mallard Rezervuar Suyunda Oluşan THM Türlerine Klor Dozunun Etkisi	14
Şekil 3.4	Conta Costa Suyunda THM Oluşumuna pH'ın Etkisi	16
Şekil 5.1	İzmit İçme Suyu Arıtma Tesisi Proses Şeması	24
Şekil 5.2	İzmit İçme Suyu Dağıtım Şebekesi ve Numune Alma Noktaları	25
Şekil 6.1	İzmit İçme Suyu Şebekesinde Mevsimsel THM Oluşumu	31
Şekil 6.2	Şebekede Oluşan THM Türlerin Ortalama Değerleri	33
Şekil 6.3	Mesafeye Bağlı Olarak THM Değişimi	34
Şekil 6.4	Mesafeye Bağlı Olarak Bakiye klor Değişimi	34
Şekil 6.5	Bakiye Kloru Bağlı Olarak THM Konsantrasyonunun Değişimi	35
Şekil 6.6	Sıcaklığa Bağlı Olarak THM Konsantrasyonunun Değişimi	35
Şekil 6.7	Klor Dozu ve Reaksiyon süresine Bağlı Olarak THM Oluşumunun Değişimi	38
Şekil 6.8	Ham Suda Klor Dozu ve Reaksiyon süresine Bağlı Olarak Oluşan THM Türlerinin Dağılımı	39
Şekil 6.9	pH Değişiminin Oluşan THM'a ve Türlerine Etkisi	40
Şekil 6.10	pH Değişiminin Oluşan THM'a ve Türlerine Etkisi	40
Şekil 6.11	Br Konsantrasyonunun THM Oluşumuna Etkisi	42
Şekil 6.12	Br Konsantrasyonuna Bağlı Olarak Türlerin Ortalama Oluşum Seviyeleri ve Dağılımı	43
Şekil 6.13	Modellenen THM ile Ölçülen THM Arasındaki İlişki	45
Şekil 6.14	Modelin Doğrulama Grafiği	46
Şekil 6.15	Model 1 Grafiği	48
Şekil 6.16	Model 1 Doğrulama Grafiği	48
Şekil 6.17	Model 2 Grafiği	50
Şekil 6.18	Model 2 Doğrulama Grafiği	50
Şekil 6.19	Model 3 Grafiği	52
Şekil 6.20	Model 3 Doğrulama Grafiği	52
Şekil Ek 2.1	Kış Dönemi THM Türleri Dağılımı	66
Şekil Ek 2.2	Kış Dönemi THM Oluşumu	67
Şekil Ek 2.3	Bahar Dönemi THM Türleri Dağılımı	67
Şekil Ek 2.4	Bahar Dönemi THM Oluşumu	67
Şekil Ek 2.5	Yaz Dönemi THM Türleri Dağılımı	68
Şekil Ek 2.6	Yaz Dönemi THM Oluşumu	68
Şekil Ek 2.7	Güz Dönemi THM Oluşumu	68
Şekil Ek 2.8	Güz Dönemi THM Oluşumu	69
Şekil Ek 2.9	Kış Mevsiminde Türlerin Dağılımı	69
Şekil Ek 2.10	Baharda Türlerin Dağılımı	69
Şekil Ek 2.11	Yaz Mevsiminde Türlerin Dağılımı	70

Şekil Ek 2.12	Sonbaharda Türlerin Dağılımı	70
Şekil EK 3.1	pH ve Reaksiyon Süresine Bağlı Olarak THM Türlerinin Oluşumu	73
Şekil EK 3.2	pH ve Reaksiyon Süresine Bağlı Olarak THM Türlerinin Dağılımı	74
Şekil EK 3.3	6 Saatlik Reaksiyon Süresinde KBr Dozuna Bağlı Olarak Oluşan THM Türleri	75
Şekil EK 3.4	24 Saatlik Reaksiyon Süresinde KBr Dozuna Bağlı Olarak Oluşan THM Türleri	766
Şekil EK 3.5	48 Saatlik Reaksiyon Süresinde KBr Dozuna Bağlı Olarak Oluşan THM Türleri	76
Şekil EK 3.6	96 Saatlik Reaksiyon Süresinde KBr Dozuna Bağlı Olarak Oluşan THM Türleri	766

ÖZET

Sularda patojen mikroorganizmaların giderimi amacıyla dezenfeksiyon uygulanmaktadır. Tüm dünyada dezenfeksiyon çeşitli yollarla sağlanmakla birlikte en çok kullanılan metod klorlamadır. Klorlama yüksek verim ve düşük maliyet avantajları dolayısı ile çokça tercih edilen bir yöntemdir. Diğer yandan klorlamanın en büyük dezavantajı klorun, suda bulunan doğal organik maddeler ile reaksiyona girerek bazı yan ürünlerin oluşumuna sebep olmasıdır. Bu yan ürünlerden en çok bilinen ve araştırılan tür triholometanlar olup THM'ler olarak adlandırılmaktadırlar. Yapılan epidemiyolojik araştırmalar sonucunda, THM'leri kanser vakalarından sorumlu tutulmaktadırlar. Amerika Birleşik Devletleri ve Avrupa ülkeleri THM'lerin kontrolünü yönetmeliklerdeki limitler ile sağlamaktadır. Fakat bizim ülkemizde THM'lerin kontrolüne yönelik bir limit yoktur.

Yapılan çalışma 7 bölümden oluşmaktadır. 1. bölümde çalışmanın anlam ve önemi ile amaç ve kapsamı yer almaktadır. 2. ve 3. bölüm dezenfeksiyon yan ürünleri hakkında genel bilgileri içermektedir. 4. bölüm DBP'lerin oluşumunun kontrol yöntemleri ve modellenmesi hakkındadır. 5. bölümde örnekleme metodumuz ve analiz yöntemlerimiz ile İzmit içme suyu hakkında genel bilgi mevcuttur. Analizler, şebekede belirlenen noktalardan mevsimsel değişimleri temsil edecek şekilde farklı zamanlarda alınan numuneler ile ham su kaynağından alınıp laboratuvar ortamında bir takım işleminden geçirilen su numuneleri üzerinde yapılmıştır.

6. bölümde İzmit içme suyu dağıtım şebekesinde ve Yuvacık Barajı ham suyunda THM oluşumu, oluşan türlerin dağılımı, THM oluşumunu etkileyen faktörler ve bu faktörler arasındaki ilişkilere ait bulgular ve yapılan modelleme çalışması açıklanmıştır. Şebekede THM oluşumu oldukça düşük, ortalama 9,69 µg/l'lik seviyeye sahiptir. Ham suda THM oluşumu ve türlerin dağılımı pH, reaksiyon süresi, klor dozu ve bromür konsantrasyonundan yüksek oranda etkilenmektedir. THM, artan klor dozu, reaksiyon süresi, pH ve bromür konsantrasyonu ile sürekli artma eğilimindedir. Ham suda THM oluşumunu en çok reaksiyon süresi etkilemektedir (r

=0,610-0,924). Şebeke suyunda THM oluşumu, en çok sıcaklıktan etkilenmiş bunu sırasıyla TOK konsantrasyonu ve mesafeye bağlı değişen bakiye klorun izlediği saptanmıştır. Bu üç etkinin bir sonucu olarak mevsimsel olarak değerlendirildiğinde İzmit içme suyunda en yüksek THM oluşumu yaz aylarında 15.03 µg/l olarak görülmüştür. Ardından çalışmanın amacı olan model geliştirmeye ait istatistiksel veriler ve modelleme çalışması açıklanmıştır. THM oluşumunu tahmin etmek amacı ile, İzmit içme suyu şebeke sistemine ait bir ve Yuvacık Barajı ham suyunda THM oluşumunu tahmin amacıyla toplam üç adet model geliştirilmiştir.

7. bölüm ise sonucu içermektedir. Bulunan modeller, arıtma tesis yöneticileri tarafından, yüksek dezenfeksiyon verimi; maksimum dezenfeksiyon ve minimum THM oluşumu sağlamak amacıyla, optimum işletme şartlarının belirlenmesi için kullanılabilir.

SUMMARY

Disinfection is used for removing of pathogen microorganisms from drinking water, at municipal drinking water systems. Though, there were several ways of disinfection, chlorination is used the most around the world. It's preferred because of its high efficiency and low costs. Biggest disadvantages of chlorination is chlorine reaction with natural organic matter which exist in the water, and yield chlorination by products. The most known and observed disinfection by products are Trihalometans that are called THM's. Epidemiologic studies shows that THM's suspected of the human cancers. As a result of this U.S and European governments controlled THM's setting limits. But our country doesn't have any limit about this disinfection by product's controlling.

Our study have 7 parts. Part 1 indicates, the goal and importance of the study. 2nd and 3rd parts give general information about DBPs. The 4th one is about controlling strategy and modelling of THM's. Part 5 indicates sampling strategy and methods of analysis and the drinking water of city of İzmit. Analysis were made with samples taking from the points at the distribution system, that were chosen according to their farness from water treatment plant, and representing seasonal variations, and also samples taken from raw water source, applied several processes in laboratory.

6th includes; THM formation at drinking water distribution system and raw water of Yuvacık Dam and the distribution of THM species, factors effecting formation potential, relationship between factors, and modelling. Formation of THM's at the distribution system was too low and have a very low mean levels 9,69 µg/l. Formation of THM and the distribution of species, were effected by chlorine dose, reaction time, pH and bromide. THM formation is increase as the chlorine dose, reaction time, pH and bromide dose is increased. The most effective parameter that effects THM formation is reaction time for raw water ($r = 0,610-0,924$). THM formation at distribution system is effected the most by temperature and the others are TOC and residual chlorine that reduce while the farness increase, respectively.

As a result of these three effect , while evaluating results seasonaly, it has seen that the highest level of THM formation observed in summer 15.03 $\mu\text{g/l}$. After these observations modelling, that the aim of this study and istatistical datas about modellig explained. A model was developed for distribution system of city of İzmit and 3 models for Yuvacık Dam developed for predicting THM formation.

7th part includes the conclusion. Models that are find, can be usefull for the water plant managers, stataing optimum process conditions for supplying high disinfection efficieny; maximum disinfection and minumum THM formation, without any THM measurement, by using raw water characteristics and process conditions.

1. GİRİŞ

1.1 Anlam ve Önemi

Su, yeryüzündeki en önemli maddelerden biri olup, susuz bir hayat düşünülemez. Fakat yüzeysel sular erozyon, minerallerin çözünmesi, organik madde bozunması ve endüstriyel kirleticiler ve insan aktiviteleri gibi sebeplerden kaynaklanan birtakım kirleticileri içlerinde barındırırlar. Artan nüfus ve endüstriyel gelişmelere paralel olarak artan kirlilik seviyesi, yüzeysel su kaynaklarından kirleticilerin uzaklaştırılması gereksinimi doğurmaktadır.

Yüzeysel ya da yeraltı suyu olsun, bütün içme sularının, sudan kaynaklanabilecek hastalıkların önlenmesi amacıyla dezenfeksiyona tabi tutulması gerekmektedir. Bu amaçla, gerek ulusal gerekse uluslararası kuruluşlar, suların arıtılmasında uyulması gereken kuralları belirlemişlerdir. Bu kurallara uyularak arıtım yapıldığı takdirde, suların mikrobiyolojik yönden güvenli olarak kullanılabileceği belirtilmiştir.

Klorlama, ozonlama, UV ve diğer kloramin, klordioksit ve potasyum permanganat içeren dezenfektanlar kullanılarak içme suyunda dezenfeksiyon işlemleri gerçekleştirilmektedir. Bu dezenfektanlar içinde, ucuz ve mikroorganizmaları, patojenleri inaktive etme kabiliyetinin yüksek oluşu nedeniyle klor, konvansiyonel arıtma sistemlerinde en çok tercih edilendir.

Yaygın kullanımı dolayısıyla klorun dezavantajları birçok araştırmaya konu olmuştur. Klorun doğal organik maddelerle (NOM) reaksiyona girerek THM'ler ve HAA'lar gibi halojenli yan ürünler meydana getirdiği ve bu yönüyle halk sağlığı açısından tehlike oluşturduğu belirlenmiştir. Bunların yanında diğer klorlama yan ürünleri; haloketonlar, haloasetonitriller, glyoxallar, aldehitler, kloropikrinler, kloral hidrat, klorlu furanlar ve BrO_3^- olarak sayılabilir (Trussel,1991). Bu çalışmada THM'lerin ele alınacak olmasının sebebi halk sağlığına etkilerinden dolayı yasal kısıtlamalara ve tartışmalara konu olmuş olmalarıdır.

1979 yılında USEPA tarafından belirlenen MCL (maximum contaminant level) toplam THM'ler (THM) için 100 µg/L'dir. 1994 yılında USEPA iki aşamalı bir kural ortaya koymuş ve bu kuralda “dezenfektan/dezenfeksiyon yan ürünü” oranı ifadesi yer almıştır. Kurala göre THM için limit 80 µg/L, HAA₅ için ise 60 µg/L olarak belirlenmiştir. Burada THM, kloroform, bromodiklorometan, dibromoklorometan ve bromoform toplamını temsil ederken, HAA₅, monokloroasetikasit (MCAA), dikloroasetikasit (DCAA), trikloroasetikasit (TCAA), monobromoasetikasit (MBAA), dibromoasetikasit (DBAA)'yı temsil etmektedir (Pontius, 1995). Bu limitlere uyum sürecinin küçük yüzeysel su sistemleri (N < 10,000) için 16 Aralık 2001'de, büyük yüzeysel su sistemleri (N > 10,000) içinse 16 Aralık 2002'de sona ereceği belirtilmiştir (Arora ve ark.,1997).

1.2 Amaç ve Kapsam

Bu çalışmanın amacı, İzmit ili içme suyu temini için kullanılan Yuvacık Barajı ham suyunda farklı klor dozajları, reaksiyon süresi, bromür konsantrasyonu ve pH'a bağlı olarak THM oluşumunun modellenmesi ile arıtılmış suyun verildiği şebekede mesafe, bakiye klor ve sıcaklığa bağlı olarak THM oluşumunun modellenmesidir. Modelleme çalışmasında lineer regresyon yöntemi kullanılmıştır. Ham su ve şebekede mevsimsel bazda 177 adet su numunesinde THM analizi yapılmış, bunun 26 adeti kontrol grubu olarak kullanıldığından modellemeye dahil edilmemiştir.

2. İÇME SULARINDA DEZENFEKSİYON YAN ÜRÜNLERİ (DBP)

2.1 Genel

İçme suyunda doğal olarak bulunan organik maddeler renk, koku ve tat problemlerine yol açmalarının yanı sıra, dezenfeksiyonda kullanılan klor ile reaksiyona girerek dezenfeksiyon yan ürünlerinin oluşumuna neden olmaktadır. Doğal organik maddelerin doğal ortamdaki davranışlarını bilmek, bu bileşiklere nasıl kontrol edilmesi gerektiği konusunda fikir verecek ve bu DBP oluşumunun minimize edilmesi çalışmalarında yol gösterici olacaktır.

DBP'lerin içme suyunda oluşum oranlarının bilinmesi hem insan sağlığına olan etkilerinin hem de önerilen D/DBP oranlarının içme suyu sistemlerinde uygulanabilmesi açısından önemlidir. Ayrıca su sistemlerinde DBP oluşum miktarlarının bilinmesi, uygun kontrol teknolojilerinin geliştirilmesi için de gereklidir. 100'den fazla şebeke suyunda klorlu organikleri içeren sularda araştırmalar yapılarak D/DBP kuralı ortaya konmuştur ve bu kural THM ve HAA oluşumu üzerine yoğunlaşmıştır (Christman, 1983; Leer, 1985).

Krastner (1989)'da 35 farklı içme suyu arıtma tesisinden alınan temiz su çıkış örneklerinde THM ve HAA₅ konsantrasyonları ölçmüştür. Bu yan ürünlerin içinde kütle bazında en çok rastlanan türlere bakıldığında ilk sırada THM'ler, ikinci sırada ise HAA'lar gelmektedir. DBP' den önce doğal organik maddeler hakkında kısa bir bilgi verilmesi daha sonra bahsedilecek olan oluşum mekanizmalarının daha anlaşılır olmasını sağlayacaktır.

DBP'ler ilk defa 1974 yılında Rook tarafından keşfedilmiştir. Rook, su örneğini MS'te (kütle spektroskopisi) analiz etmek suretiyle, suda trihalometanlar (THM) olarak bilinen, kloroform, (triklorometan TCM), bromoform (tribromometan, TBM), bromodiklorometan (BDCM) ve klorodibromoform (CDBM) gibi bileşiklerin, klorlama işleminin bir yan ürünü olarak ortaya çıktığını saptanmıştır. Kloroform bu

türler içinde en baskın haloform olarak ortaya çıkmıştır. Bu yan ürünlerin oluşum nedenini dezenfeksiyon işlemi süresince klor ile reaksiyona giren humik organik maddedir. 1974'te Bellar ve Kroner MS'i izleyen gaz kromatografik yöntem kullanarak (GC/MS) klorlanmış sudaki haloformların türlerini ve miktarlarını belirlemeye yönelik olarak çalışmıştır ve TCM, BDCM ve CDBM'yi izlemiştir. İçme suyunda haloformların keşfi USEPA'yı ve su endüstrisini klorlama süresince oluşan yan ürünlerin kontrolünün sağlanması ve böylece halk sağlığının tehdit edilmesinin engellenmesi konusunda önlem almaya sevk etmiştir. Bu amaçla dezenfeksiyon yan ürünlerinin keşfinden bu yana özellikle THM konu alan birçok araştırma yapılmış ve yapılmaya devam etmektedir (Trussel, 1991).

2.2 Dezenfeksiyon Yan Ürünlerinin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

THM ait fiziksel ve kimyasal özellikler aşağıdaki Tablo 2.1'de verilmiştir. THM'ler karbon atomu, hidrojen atomu ve üç halojen atomundan oluşan uçucu organik bileşiklerdir. Kloroform en uçucu THM türüdür. THM'lerin uçuculuğu, özellikle örnekleme yaparken göz önünde bulundurulması gereken önemli bir özelliktir.

Tablo 2.1 THM'lerin Özellikleri (Shorney, 1998)

THM Türü	Kısaltma	Formülü	Moleküler Ağırlığı (g/mol)	Kaynama Noktası (°C)
Kloroform	CFM	CHCl ₃	119,5	61
Bromodiklorometan	BDCM	CHBrCl ₂	163,9	87
Klorodibromometan	DBCM	CHBr ₂ Cl	208,3	116
Bromoform	BFM	CHBr ₃	252,7	151

2.3 Dezenfeksiyon Yan Ürünleri Arasındaki Korelasyon

Arora (1997), 21 bölgeye ait 100'den fazla dezenfektan olarak klor kullanılan arıtma tesisinde DBP oluşumunu analiz etmiş ve THM'ler ve HAA'lar arasında istatistiksel açıdan anlamlı bir korelasyon olduğunu bulmuştur. Aşağıdaki eşitliklerden ilki 1991 verilerinin, ikincisi ise 1992 verilerinin korelasyonudur.

$$HAA_5 = 12,8 + 0,33 \text{ THM} \quad r = 0,50$$

$$HAA_5 = 0,4 + 0,48 \text{ THM} \quad r = 0,69$$

Bu eşitliklerde THM ve HAA'lar kütle bazında ifade edilmektedir ve yalnızca kaba hesaplarda kullanılabilir, çünkü korelasyon beklenen kadar yüksek değildir.

Güney Karolina içme sularında yapılan araştırmada THM ve HAA₄ (MCAA, DCAA, TCAA, MBAA) arasında yüksek bir korelasyon olduğunu ortaya koyulmuştur ($r = 0,896$). Bu araştırmada, arıtma sistemlerinin konvansiyonel içme suyu arıtma sistemleri (koagülasyon, çöktürme ve filtrasyon) olduğu ve dezenfeksiyonda sadece klor kullanıldığı da rapor edilmiştir (Singer, 1995).

Bir araştırmada, HAA oluşum potansiyeli, THM oluşum potansiyelinin ağırlık bazında % 64'ü, molar bazda ise % 84'ü olarak hesaplanmıştır (Shorney, 1998).

2.4 DBP Oluşum Mekanizmalarının İncelenmesi

1994 yılında Randtke, klor ile NOM arasındaki reaksiyonun klor ihtiyacından oluştuğunu ortaya koymuştur. Bu nedenle reaksiyon mekanizmasını anlamak gereklidir. Bu organik madde ile klor arasında geçen reaksiyonlar 3 kategoriden oluşur;

- 1- Organik fonksiyonel grupların oksidasyonu
- 2- Çift bağlara eklenme
- 3- Elektrofilik yer değiştirme

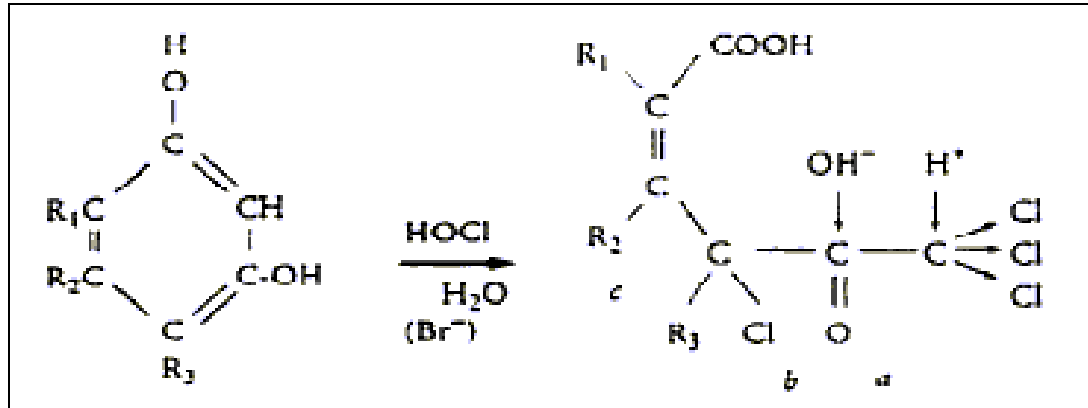
Klorlu organik maddeler NOM'un oksidasyonu sonucu oluşmaz, klorun NOM moleküler yapısı içine ilave olma ya da yerine geçme reaksiyonları sonucu DBP'ler oluşur (Van Hoof, 1992). İlave olma reaksiyonları özellikle doymamış bitkisel pigmentlerin bulunduğu sularda belirgindir (Brezonik, 1994). Klorun katıldığı yer değiştirme reaksiyonları, elektrofilik reaksiyonlardır.

İlk defa 1974 yılında Rook tarafından THM'lerin temel öncül bileşiklerin NOM olduğu ortaya konmuştur. Uygun dezenfeksiyon verimi ve minimum klorlama yan ürünü oluşumunun dengesinin kurulabilmesi açısından klorun NOM ile oluşturduğu reaksiyonların açıkça bilinmesi gereklidir. Öncül bileşiklerin direk olarak THM oluşturmadığı, bunun yerine THM oluşturan yan ürünleri meydana getirdiği ilk olarak 1978'de Noak ve Doer tarafından ortaya atılmıştır. Çalışmalarında hümik asitin klorlanması sonucu kloroform oluşumu ile klor dönüşümü arasındaki

korelasyonu bulmaya çalışmışlardır. Kloroform oluşumu ile klor ihtiyacı arasında direk bir korelasyon bulamayışları ara ürünlerin oluştuğu fikrini ortaya çıkarmıştır. THM oluşumundaki her evre çok çeşitli faktörlerden etkileniyor olabilir.

DBP oluşumunun karışık olan kimyası ve de suda bulunan humik maddelerin kesin olmayan kimyasal yapısı nedeniyle, genellikle yapısı iyi şekilde bilinen model olabilecek öncül bileşiklerin klor ile verdikleri reaksiyonlar araştırılmaktadır. Temel şartlar altında metil–ketonların halojenler ile reaksiyon verip ana tür olan kloroform oluşturdukları çok uzun yıllardır bilinmektedir. Ayrıca resorsinol’ün klorlanması sonucu birçok klorlu ara ürün oluştuğu ve sonrasında bu ara ürünlerin THM oluşturduğu izlenmiştir

Doğal organik maddelerin bulunduğu suların klorlanması sonucu halojenli yan ürünler meydana gelir. Doğal organik madde ögeleri hızla klorla reaksiyona girerek THM, HAA ve yanında kloral hidratların $[Cl_3CCH(OH)_2]$ oluşumuna sebep olur. Aşağıdaki şekil haloformun fulvik asit ve resorsinol ile reaksiyonunu göstermektedir. Aromatik yapı açılıp halojenlendikten sonra a bölünmesinde THM’ler, b’de HAA’lar, c’de kloralhidratlar oluşmaktadır. Resorsinol aromatik bileşikler içinde en yüksek DBP oluşturma kapasitesine sahip olandır.



Şekil 2.1 Resorsinol ve Fulvik asidin Haloform Reaksiyonları (Rook,1977).

Suda çözünen klor türleri elektrophilik olduklarından, aktif aromatik halkalar, alifatik β-dikarboniller, amino nitrojen gibi elektronca zengin yapılar, klor ile güçlü reaksiyon verirler (Harrington,1992).

Fulvik asit ve klor arasındaki reaksiyonların çoğu klor paylaşımından çok oksidasyonla sonuçlanır ve oksitlenmiş bileşikler oluşur. Reckhow ve Singer (1985)

tarafından geliştirilen bu modelde β -diketon oluştuktan sonra aktif karbonların yerini tamamen klor almıştır. Ardından hızla hidrolozis oluşur ve monoketon grubu oluşturur. Eğer kalan 'R' grubu hidroksil grubu ise reaksiyon DCAA oluşturarak durur.

Yapı daha da klorlanmaya devam ederse triklorometil türleri ve kloroform oluşturur. Doğal pH'ta eğer R grubu oksitlenebilen fonksiyonel grup değilse hidroliz, oksidasyondan daha çok görülür ve kloroform oluşur.

Noack ve Doerr (1978) tarafından ilk kez ortaya konan diğer bir görüş ise öncül bileşiklerin THM'e hemen dönüşmediği, bunun yerine öncelikle ara formların meydana geldiğidir. Bu araştırmacılar hümik asidin klorlanması esnasında kloroform oluşum oranı ile klor dönüşüm oranlarını kıyaslamışlardır. Klor ihtiyacı ile kloroform oluşumu arasında direk korelasyon olmayışı ara formların oluştuğunu göstermektedir. THM oluşumundaki her adım birçok faktörden etkilenebilmektedir.

2.5 Doğal Organik Madde Yapılarının DBP Oluşumuna Etkileri

NOM, pratikte hümik olmayan ve hümik maddelerden oluşan ve hemen her doğal su kaynağında bulunan bir maddeler topluluğudur. Doğal su kaynaklarında baskın tür olup çözünmüş organik karbonun % 50'si olarak tanımlanmıştır. Geri kalan ise hümik olmayan muhtevadır. Hümik olmayan muhtevanın içinde çözünmüş karbonun % 60 hidrofilik asitler, geriye kalan % 40'ın % 20'si karbonhidratlar, % 14 karboksilik asitler, % 6 aminoasitler, % 1'den azı ise hidrokarbonlardır.

Hümik maddeler çözünmüş organik karbonun ana bileşeni olduğundan su kalitesi parametresi olarak önem kazanmaktadır. Bu nedenle uzun yıllardır hümik maddelerin sınıflanması ile ilgili birçok araştırma yapılmıştır. Bu çalışmaların sonucu olarak hümik maddeler başlıca 3 sınıfa ayrılmıştır. Bunlar hümik asit, fulvik asit, ve hümindir. Su ortamlarındaki hümik asitlerin ana bileşeni fulvik asitlerdir. Su ortamındaki fulvik asitlerin moleküler ağırlığının 2.00'dan az olduğu ortaya konmuştur. Moleküler ağırlığın düşük olmasının anlamı, su ortamındaki hümik maddenin kolloidal olmayıp, çözünmüş halde bulunuyor olmasıdır. Karşılaştırma yapılabilmesi açısından ifade edilirse, hümik asitlerin moleküler ağırlığının 2 ile 5 arasında değiştiği ve kolloidal olarak bulunduğu söylenebilir. Su

ortamlarında bulunan fulvik ve hümik asitlere ait kimyasal kompozisyon değerleri Tablo 2.2’de verilmiştir.

Tablo 2.2 Su Ortamındaki Hümik Maddenin % Kompozisyonları (Brezonik, 1994)

	NOM	C	H	O	N	P	S	Kül
Yeraltı suyu (5 adet örneğin ortalamaları)	Fulvik	59,7	5,9	31,6	0,9	0,3	0,65	1,2
	Hümik	62,1	4,9	23,5	3,2	0,5	0,95	5,1
Nehir suyu (15 adet örneğin ortalamaları)	Fulvik	51,9	5,0	40,3	1,1	0,2	0,6	1,5
	Hümik	50,5	4,7	39,6	2,0	-	-	5,0
Göl suyu (3 adet örneğin ortalamaları)	Fulvik	52,2	5,2	39,0	1,3	0,1	1,0	5,0
	Hümik	-	-	-	-	-	-	-

NOM çeşitli alifatik ve aromatik bileşiklerin bileşimi olup, DBP oluşturma mekanizmaları hakkında kısa açıklamalar aşağıda verilmiştir.

- NOM’un Aromatik ve Alifatik Özelliğinin Etkisi: Elektronca zengin aromatik bileşiklerin (-OH, -OR, -NH₂, -R gibi) elektron içermeyen aromatik bileşiklere (-NO₂, -COOH, -COOR, -X) göre daha reaktif ve klorla birleşmeye daha meyilli olduğu bilinmektedir. Carlson ve arkadaşları (1975), elektron verici gruplu (fenol, anisol gibi) ve elektron alıcı gruplu (nitrobenzen, klorobenzen gibi) aromatik bileşiklerdeki klor reaksiyonunu araştırmış ve elektron verici gruplara sahip aromatik bileşiklerin daha reaktif olduklarını bulmuşlardır. Klor, alifatik yapılar ile de reaksiyona girmektedir. Yüksek pH’da metil-keton veya oksitlenebilen metil keton öncüllerinin bulunması THM oluşturma açısından yüksek potansiyel teşkil etmektedir.
- Moleküler Ağırlığın DBP Oluşumundaki Etkisi: Oliver ve Thurman (1983), THM oluşumu ile molekül büyüklüğü arasında yüksek korelasyon olduğunu ortaya koymuşlardır. Diğer yandan sonuçlar, moleküler büyüklükten çok öncül bileşik çeşidi ile bağıntılı olmuştur. Çalışmalar, iyonik çekim gücü yüksek ve yüksek moleküler ağırlıklı maddelerin göstergesi olan renk ile THM oluşumu arasında yüksek bir korelasyon olduğunu göstermiştir. Yani, suda yüksek moleküler ağırlıklı organik maddelerin (yağlar ve proteinler gibi) bulunması, klorlama sonucu yüksek oranda THM oluşacağı anlamına gelmemektedir. Oluşum daha çok ortamda bulunan öncül bileşik tipine bağlıdır

- Fonksiyonel Grupların Etkisi: Fenolik fonksiyonel gruplar THM oluşumunda önemli rol oynamaktadır. Oliver ve Thurman (1983) fulvik asidin karbonik içeriğinin THM oluşum potansiyeline etkisinin az olduğunu ortaya koymuşlardır. Daha iyi bir ilişki fenolik fonksiyonel gruplar ile THM oluşumu arasında mevcuttur. Klor tüketimi ile fulvik asidin fenolik fonksiyonel grupları arasında, hümik aside göre daha lineer bir ilişki olduğu Reckhow (1985) tarafından da ortaya çıkartılmıştır. Fenolik fonksiyonel gruplar (Ar-OH), elektron verme eğiliminde olup, elektron alıcı olan karboksilik (-COOH) asitlere göre klor ile reaksiyona girmeye hazırdırlar. Teoriden hareketle metil fonksiyonel grupları da elektron verici olduklarından klor ile daha iyi reaksiyon vermektedirler.

2.6 Dezenfeksiyon Yan Ürünlerinin Sağlık Üzerine Etkileri

THM'lerin sulardaki varlığının tespit edilmesinden sonra USEPA, insanların bu maddelere maruz kalma boyutlarını ve bunların insan sağlığı üzerine muhtemel etkilerini değerlendirmek üzere çeşitli araştırmalar başlatmıştır. Uluslararası Kansere Enstitüsü'nün topladığı veriler THM'lerin fareler üzerinde kanserojen etkiye sahip olduğunu göstermiştir. USEPA ABD'de 50 şehirden toplanan içme suyu örneklerinde THM miktarını ölçmüş ve 2'den 269 µg/L'ye kadar değişen değerler elde etmiştir. Bu bölgelerde yaşayan insanların kanında, klorlanmamış su içilen bölgelerde yaşayan insanların kanından yüksek oranda THM konsantrasyonuna rastlanmıştır (Cortruvo, 1981).

Yapılan ilk epidemiyolojik çalışmalarda su kaynaklarının coğrafi karşılaştırması yapılmış ve sayısal kanser ölüm oranları ölçülmüştür. Amaç belli kanser türleri ile DBP'lerin arasında bir ilişkinin olup olmadığının ve bu ilişkinin kesinliğinin araştırılmasıdır. Literatürde bir çok yerleşim biriminde yaşayan kişilerde görülen, kalınbağırsak, rektum, idrar kesesi kanserlerinin su kaynağındaki yükselen yan ürün seviyesi ile ilişkili olduğu belirtilmiştir. DBP'ler ile ilişkilendirilen diğer kanserler, mide, beyin, pankreas, karaciğer ve akciğerlerde görülmüştür (Cantor, 1997).

USEPA THM'leri B2 Grup, kanserojen olarak sınıflandırmıştır. CDBM ise C sınıfı kanserojen olarak nitelendirilmiştir (USEPA, 1994).

3 DBP OLUŞUMUNU ETKİLEYEN FAKTÖRLER

3.1 Su Kalitesi Parametreleri

Dezenfeksiyon yan ürünlerinin oluşumu yalnızca klorlama prosesine ve doğal organik madde miktarına bağlı değil ayrıca su kalite parametrelerine bağlıdır. Tablo 3.1’de, farklı araştırmacılar tarafından bulunmuş tipik su kalitesi parametrelerine ait aralık değerler su kaynaklarına bağlı olarak verilmiştir.

Tablo 3.1 Tipik Su Kalitesi Parametreleri (D. Gang, 2001)

Parametre	Kaynak	Numune Sayısı	Su Kaynağı	Değer Aralığı	Ortalama
TOK (mg/l)	Karsner ve ark.(1989)	35	S+G	0,7-5,5	2,85
pH	Malcom Pirnie (1992)	17	S+G	6,3-9,0	7,7
	Krasner ve ark.(1999)	35		6,5-9,0	7,7
Sıcaklık (°C)	Malcom Pirnie (1992)	17	S+G	2-31	18
Cl ₂ dozu	White (1999)	350	S+G	0,2-40	N/A
T ₁ (Sa)	White (1999)	350	S+G	0,033-10	1
T ₂ (Sa)	Hoffman (1996)	N/A	S+G	<67	N/A

S: Yüzeysel su, G: Yeraltı suyu, T₁: İlk kullanıcıya ulaşma süresi,

T₂: Son kullanıcıya ulaşacağı maksimum süre

3.1.1 TOK konsantrasyonu ve organik madde türü

DBP oluşumunda rol oynayan organik madde bileşikleri (bunlar öncül bileşikler şeklinde de isimlendirilmektedir) doğal organik maddelerin bir parçası olarak tüm sularda bulunur. En temel öncül bileşikler grubu hümitik materyaller olup, biyolojik ayrışmanın kararlılık eğiliminde olan son ürünüdür.

Yapılan çalışmalar, öncül bileşik konsantrasyonunun artması sonucunda DBP oluşumunun arttığını göstermiştir (Kavanaugh,1978;Oliver and Lawrence, 1979; Young and Singer, 1979; Plummer and Edzwald 1998). Diğer şartlar kontrol altında tutulduğunda, klorlamadan önce DBP öncülleri giderildiğinde, DBP oluşumu da azalacaktır. Su içerisindeki organik bileşiklerin türü, DBP oluşum miktarı ve çeşidi üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Hümitik asitler, fulvik asitlere göre klorla daha kolay reaksiyon verirler. Oliver ve Shindler(1980), pH 11’de, 20 °C’de, 3 günlük reaksiyon süresi sonucunda miligram TOK başına 20-160 µg/l kloroform oluştuğunu rapor etmişlerdir (Karbonun % 2-16’sı kloroform formuna dönüşmüştür). Korshin (1997), çalışmasında uzun bekletme süreleri sonucunda TOX’in doğal organik maddenin hidrofobik fraksiyonu içinde (% 65), hidrofilikasit (% 47) ve hidrofilik nötral fraksiyona (% 39) göre daha büyük bir oranda oluştuğunu tespit etmiştir.

Yapılan birçok çalışma göstermiştir ki fulvik asitlerin klorlanması sonucu hümitik asitlere göre çok daha fazla sayıda klorlu bileşik ürün olarak ortaya çıkmaktadır (Trussel ve Umpheres,1978; Plummer ve Edzwald, 1998).

Organik maddenin hidrofilik ve hidrofobik fraksiyonları THM oluşumuna sebep olmaktadır (Semmens ve Stables, 1986). Langvik ve Halmbom (1994), klorun aromatik yapılarla reaksiyona girmeyi tercih edeceği bilgisini yadsırcasına, izole edilmiş hidrofilik organik maddenin, hümitik ve fulvik asitten daha fazla TOX oluşturduğunu ortaya koymuşlardır.

Yeh ve arkadaşları (1994), yüzeysel sulardan ekstrakte ettikleri organik maddeleri klorlamışlar ve hümitik ve fulvik asit fraksiyonlarının hidrofilik doğal organik maddeden daha yüksek oranda HAA ve THM oluşturduklarını ortaya koymuşlardır.

Bir başka çalışmada ise 3 farklı kaynaktan alınan su örneğinin hümitik ve non hümitik madde fraksiyonları klorlanmış (pH 8, 20 °C, 24 saat reaksiyon süresi) ve TOX,

HAA ve THM konsantrasyonları ölçülmüştür. En yüksek DOC ye sahip su örneğinde hümkik fraksiyon en yüksek konsantrasyonda TOX, HAA ve THM oluşturmıştır. Bunun yanında diğer iki su örneğinde (DOC konsantrasyonu 2,5 ve 5,3 mg/l) hümkik ve non hümkik fraksiyonların oluşturduğu dezenfeksiyon yan ürünleri hemen hemen eşit olarak ölçülmüştür.

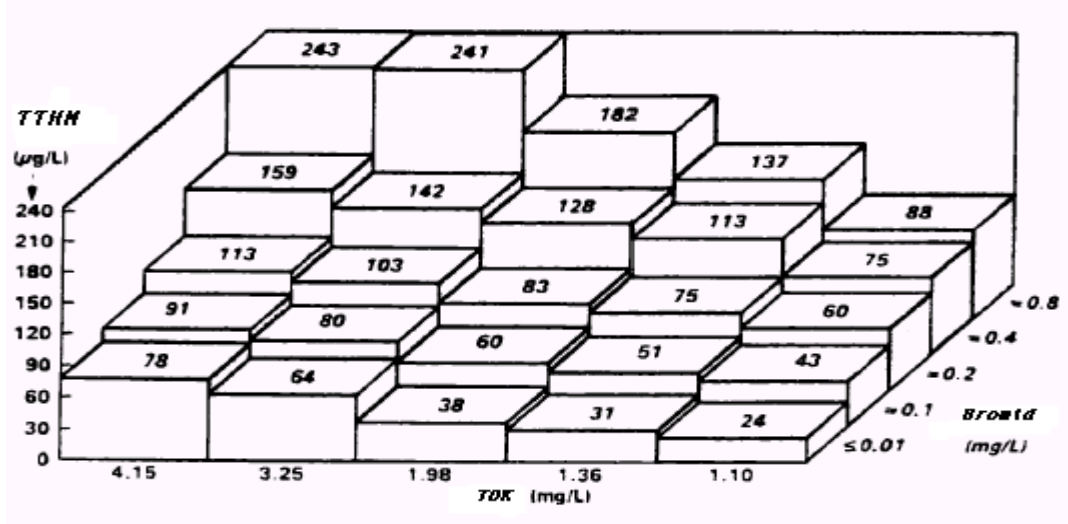
Hidrofobik içeriğin klor tüketimi, aromatik ve fenolik içerik ve sonrasında da DBP oluşumu ile korale edilmiştir (Singer, 1994). Bunun anlamı organik maddenin aromatik ve fenolik içeriğinin klor paylaşımından etkilendiği ve DBP'ler için öncül bileşik olarak ilişkilendirilebileceği olabilir.

3.1.2 Bromür konsantrasyonu

Su kaynaklarında bromür iyonlarına rastlanmasının nedenleri jeolojik ayrışma, tuzlu suların bu sulara karışması ve insan faaliyetleridir. Bromlu ara ürünlerin insan sağlığına direk etkisi olmamasına rağmen THM'lerin halojenlenmesi basamağına katılarak, THM oluşumunu, reaksiyonun hızını ve molar bazda DOC (çözünmüş organik karbon) başına oluşan THM miktarını arttırarak Br₂, HOBr, OBr⁻ gibi ara ürünler oluştururlar (Krasner ve ark., 1996; Trussel ve UmpHres, 1978).

Doğal su kaynağının sahip olduğu bromür konsantrasyonu DBP oluşumunu ve türlerin dağılımını etkilemektedir. Sudaki bromür klorlu yan ürünlerden çok bromlu yan ürünlerin oluşumunu etkilemektedir. Yüksek konsantrasyonda TOK ve eşit miktarda HOCl ve HOBr içeren suda temel klorlu THM türlerinden daha yüksek oranda bromlu türler meydana gelmektedir (Rook, 1978). Benzer etkilerin HAA'lar içinde geçerli olduğu rapor edilmektedir (Pourmoghaddas, 1993).

Bromür yokluğunda 4 mg/l TOK konsantrasyonuna sahip bir su örneğinde standart olarak 80 µg/L'ye varan miktarda THM oluşurken, bromür konsantrasyonu 4 mg/l'ye çıkarıldığında THM miktarının 243 µg/L'ye yükseldiği gözlenmiştir (Krasner, 1996).



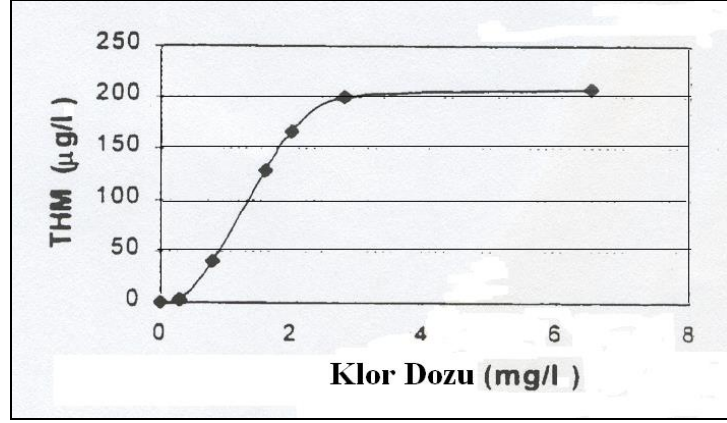
Şekil 3.1 TOK ve Bromür Konsantrasyonunun THM Oluşumuna Etkisi (25 °C, pH = 8.2, reaksiyon süresi = 3 saat) (Krasner, 1996).

3.2 İşletme Parametreleri

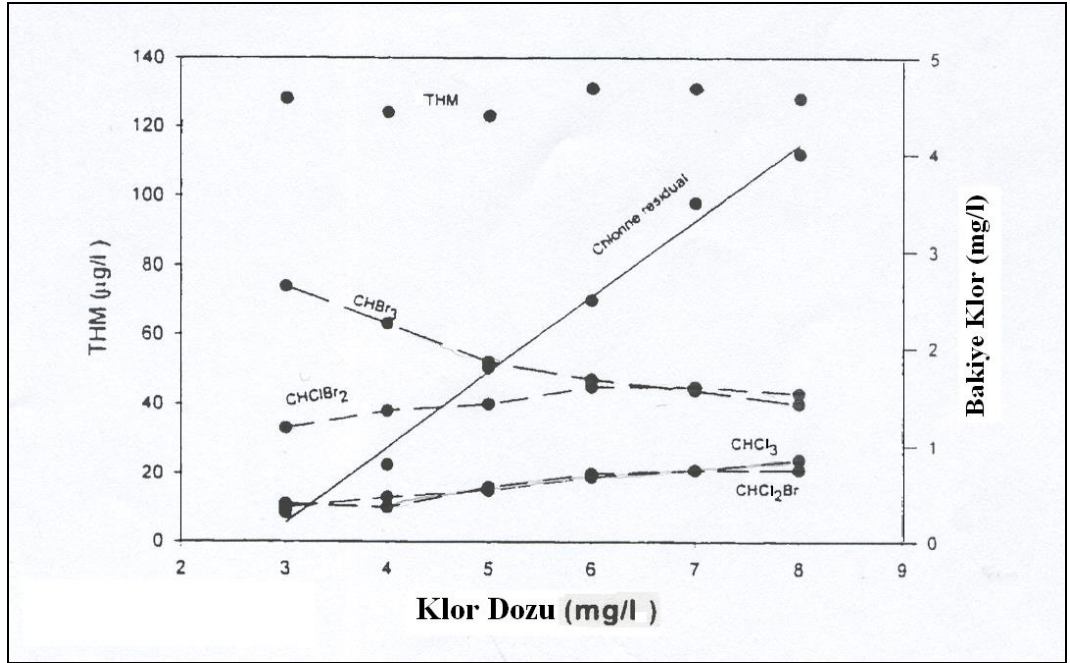
3.2.1 Klor dozu

Uygulanan klor dozu reaksiyonlar üzerinde etkili olmaktadır. Düşük klor dozunda klorun organik maddeye katılmasıyla yer değiştirme ürünleri baskın olurken, yüksek dozlarda oksidasyon ürünleri baskın olmakta ve öncül bileşikler tamamen oksitlenmiş olmaktadır (Johnson ve Jensen, 1986).

THM ve TOX oluşumunun hızı başlangıçtaki klor dozuna bağlıdır. Klorun reaksiyon hızı organik madde varlığında inorganik madde varlığından daha düşük seviyededir (Lange ve Kawezynski, 1978). Şekil 3.2 Kawezynski'nin Concord'da yapmış olduğu çalışmaya ait olup klor dozunun THM oluşumuna etkisini göstermektedir. Burada 3 ana klor dozajında THM oluşumunun seyri gözlenmektedir. İlk kısımda klor inorganik madde ile reaksiyona girerek eser miktarda THM oluşmakta, ikinci aşamada klor organik madde ile reaksiyona girerek neredeyse klor dozuyla THM oluşumu arasında lineere yakın bir korelasyon vermekte, üçüncü safhada ise THM oluşumunun artan klor dozu ile oldukça uyumlu bir şekilde arttığı gözlenmektedir. Şekil 3.3'ten görüleceği gibi, artan klor dozu ile bakiye klor miktarının arttığı ve oluşan THM türlerinin daha az bromür içerdiği gözlenmiştir.



Şekil 3.2 Klor Dozunun THM Oluşumuna Etkisi (TOK = 2 mg/l, pH = 7,2, Reaksiyon süresi = 20 saat), (Lange ve Kawczynski, 1978)



Şekil 3.3 Alüm ile Koagüle Edilmiş Mallard Rezervuar Suyunda Oluşan THM Türlerine Klor Dozunun Etkisi [Alüm = 50 mg/l, pH = 7, klorun reaksiyon süresi 20 saat, (Lange ve Kawczynski, 1978B)].

Pratikte klor dağıtım şebekeye her zaman uzun süreli etki sağlayabilmek açısından kısa sürede harcanacak olan miktarından fazla dozlanır. Bu ekstra klor THM oluşumunda önemli bir etkiye sahip değildir (R.J Garcia ve arkadaşları, 1997).

3.2.2 Reaksiyon süresi

Klorlama süresi uzadıkça TOX oluşumu artmaktadır. TOX oluşumu genellikle iki kademelidir; ilk süreç hızlı gelişip birkaç dakika sürer, yavaş olan ikinci kademe ise

lineer kinetiktir. Zou (1997) çalışmasında, 24 saatlik klorlama süresi içinde oluşan TOX oluşumunun % 55-77'inin ilk 30 dakika içinde olduğunu, % 85-90'ının ise 2 saat içinde gerçekleştiğini tespit etmiştir. Miller ve Uden (1983), 7 günlük TOX oluşum sürecini izlemiş ve toplam TOX konsantrasyonunun % 90'ının klorlamayı izleyen ilk 24 saat içerisinde meydana geldiğini tespit etmişlerdir.

THM oluşumunun çok safhalı bir proses olduğu, başlangıç olarak klorun organik maddelerle klorlu ara ürünler oluşturduğu ve daha sonra DBP'ları oluşturmak üzere çeşitli yollar izlediği düşünülmektedir (Boyce ve Horning,1983, Urano, 1983, Larson ve Weber, 1994). Sonuç olarak THM oluşumunun genellikle TOX oluşumuna bağımlı olduğu ve "THM/Safsızlaştırılamayan TOX" oranının zamanla bu düşünceye uygun olarak arttığı saptanmıştır (Rathbun, 1997).

THM oluşum kinetik eğrileri genellikle birbirine benzemesine rağmen, reaksiyonun ilerlemesini diğer parametreler yani pH, klor dozu, bromür seviyesi, ve öncül bileşiklerin çeşidi belirler. Amy (1987) çalışmasında, klorlama süresi boyunca 0,1 saatten 168 saate kadar THM oluşumunu izlemiş ve THM'in ilk 8 saat içinde hızla oluştuğunu ve sonrasında eğer hala yeterli miktarda öncül bileşik ve serbest klor varsa oluşumun yavaşlayarak devam ettiğini saptamıştır. HAA oluşum kinetiği genel olarak THM oluşumundakine benzerlik göstermekte ve TCAA ve DCAA'nın THM oluşum aşamalarına benzer şekilde birkaç reaksiyon kademesinin son ürünü olduğu düşünülmektedir.

3.2.3 Sıcaklık

Sıcaklığın etkisi 2-50 °C arasında çeşitli seviyelerde THM oluşumunun izlenmesi suretiyle birçok araştırmacı tarafından ortaya konmuştur. Buna göre sıcaklıktaki yükselmeler THM oluşumunda da değişen oranlarda yükselmelere neden olmaktadır (Steven,1976, Urano 1983, Amy 1983).

Amy (1983), diğer değişkenleri sabit tutmak kaydıyla, 10, 20, 30 °C'lik sıcaklıklarda THM oluşumunu kontrollü olarak izlemiş ve çok kısa (6 dakika) reaksiyon süreleri gözlemlemiştir.

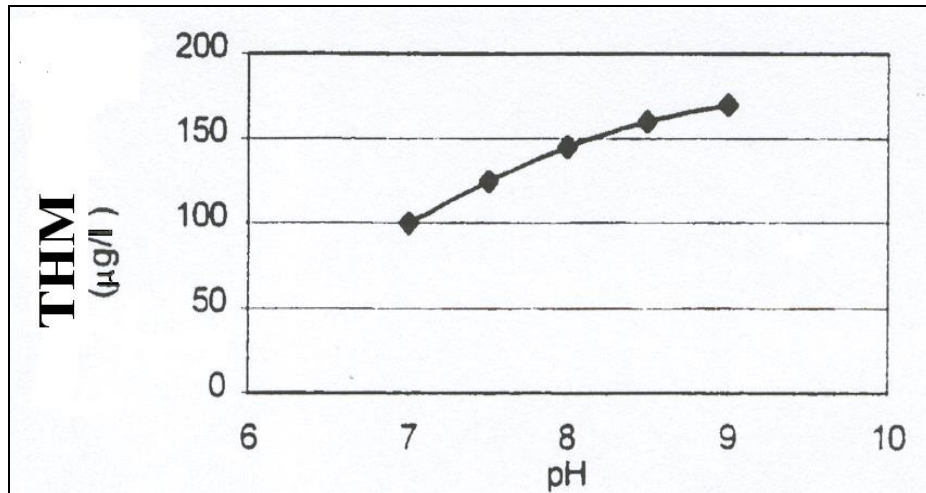
Summer ve arkadaşlarının (1996) yaptığı çalışmada, çeşitli TOK ve bromür konsantrasyonu içeren örneklerde DBP türlerinin artan sıcaklık ile arttığını gözlemlemiştir. Bu çalışmada, sıcaklığın 10 °C'den 36 °C'ye çıkarıldığı durumda THM oluşumunda % 100 artış olduğu saptanmıştır.

Ayrıca sıcaklık etkisinin sudaki TOK konsantrasyonunun bromür iyonu konsantrasyonuna oranına bağlı olarak THM türleri üzerinde göstermiş olduğu etki de farklılaşmaktadır. TOK/BrO⁻ oranının yüksek olduğu durumda kloroform oluşumu sıcaklık artışından yüksek oranda etkilenirken, bromlu türlerdeki oluşum artışı kloroformdan ve klorlu türlerden daha düşük seviyede olmaktadır. TOK/BrO⁻ oranının düşük olduğu durumda ise bromoform ve diğer bromlu türlerin artış hızı, klorlu türlere göre daha yüksek olmaktadır (Krastner, 1996).

3.2.4 pH

Dezenfeksiyon yan ürünlerinin oluşumu pH'dan büyük oranda etkilenmektedir, THM'ler artan pH ile artarken HAA'lar azalma eğilimindedir (Miller ve Uden, 1983, Stevens, 1989, Reckhow ve ark.,1990, Nieminski ve ark. 1993, Rathburn, 1996).

Conta Costa suyunda pH'ın 7'den 9'a yükselmesi halinde THM oluşumunun % 50 arttığı saptanmıştır (Umphres, 1978).



Şekil 3.4 Conta Costa Suyunda THM Oluşumuna pH'ın Etkisi. (Klor dozu = 5 mg/l, reaksiyon süresi 20 saat.(Trussel ve Umphres, 1978)

Bir çalışmada elde edilen sonuçlara göre pH, 6'dan 9'a yükseltildiğinde THM oluşumu % 50-60 artış göstermiştir (Summer, 1996).

pH 5-9 arasında TOX konsantrasyonunun sabit olduğu belirtilmiştir (Stevens, 1989). pH 3'ün altına düştüğü durumda yüksek oranda artış göstermekte, 10'un üzerine çıktığında ise yüksek oranda azalmaktadır. TOX konsantrasyonunun 5-9 arasında sabit kalmasının nedeni THM'lerin artan pH ile artarken HAA'ların azalması, pH azalırken THM'lerin azalmasına rağmen HAA oluşumunun artmasıdır. TOX konsantrasyonunun pH 3'ün altında artmasının nedeni organik maddeyle reaksiyona giren moleküler klorun oluşmaya başlamasıdır. pH'ın 10'un üzerinde olduğu durumda ise inorganik klora parçalanır ve TOX konsantrasyonu azalır.

Genel olarak doğal pH değerinde THM artan pH ile artmakta, HAA azalmakta, TOX ise sabit olarak bulunmaktadır.

4 DBP KONTROLÜ VE OLUŞUMUNUN MODELLENMESİ

4.1 DBP Kontrolü

- Klorlama Noktasının Değiştirilmesi: Dezenfeksiyon proseslerinin modifikasyonu, mesela klorlama işleminin arıtımın ileri kademelerine aktarılması DBP oluşumunun azaltılmasında etkili olabilir. Klasik içme suyu arıtma sistemlerinde klor, iletim hattına bulanıklık ve koku kontrolünü sağlamak için girişte yani TOK konsantrasyonunun yüksek olduğu noktada verilmekte ve bu sebeple de yüksek oranda THM oluşmaktadır. Eğer klorlama ilk ve son çöktürmeden sonra yapılırsa DBP öncül bileşiklerinin büyük kısmı çöktürülmüş olacak, klor ihtiyacı azalacak ve oluşacak DBP konsantrasyonu büyük ölçüde azalacaktır (Oxenford, 1996).
- Alternatif Dezenfektan Kullanımı: İçme suyu arıtma sistemleri alternatif olabilecek dezenfektanlar araştırmalı, kullanılan dezenfektan türünün değiştirilmesi ya da dozunun azaltılması konusunda değerlendirmeler yapmalı ya da varolan dezenfektan ile birlikte kullanılacak alternatif dezenfektanlar denemelidir. Kloraminler, ozon ve klordioksit birçok tesiste başarıyla uygulanmaktadır. Bunlardan bazıları düşük dezenfeksiyon verimine sahiptir ya da üzerinde düşünülmesi gereken sağlık etkileri olabilir. Mesela ozon oldukça güçlü bir dezenfektan olup yan ürün olarak aldehit ve keton oluşumuna neden olur, ortamda bromür varsa bromat (BrO_3) oluşur ve bu da oldukça kanserojen bir maddedir (Najm ve Trussell, 2001).
- DBP Öncül Bileşiklerinin Giderimi: DBP oluşumunun minimize edilmesinde en etkili yöntem öncül bileşiklerin gideriminin maksimizasyonudur. Koagülasyon, membran filtrasyon, GAC adsorpsiyonu, daha yeni teknikler olan biyolojik arıtım ve ileri oksidasyon teknikleri gibi birçok yöntemle öncül bileşiklerin giderimi

sağlanabilir. Koagülasyon bunların içinde en yaygın uygulama olandır fakat bu konuda da en optimize koagülasyon teknikleri araştırılmalıdır.

- Reaksiyon Hızının Kontrolü ve DBP Öncül Bileşiklerin Aktivitesinin Azaltılması: Yukarıda bahsi geçen tüm etkenler reaksiyon hızının kontrolünde etkili olabilir. Bu etkiler daha çok THM oluşumuna yönelik olarak düşünülmektedir fakat bu faktörlerin diğer dezenfeksiyon ürünleri üzerinde ters etkiler yapabileceği de göz önünde bulundurulmalıdır (Sinha, 1999).

Anlaşıldığı üzere DBP oluşumu klor ihtiyacının bir fonksiyonudur. Klor tüketiminin azaltılması DBP oluşumunun kontrolünde başka bir strateji olarak değerlendirilebilir. Klor ihtiyacını azaltmak için, DBP öncül bileşiklerinin O_3 , $KMnO_4$ ve H_2O_2 ile ön oksidasyonu klor ile olan reaktivitesini azaltmak uygun olabilir. Bu yöntem ile ilgili daha kapsamlı araştırmalar yapılarak, etkinliği araştırılmalıdır.

- Arıtma Prosesinin Dezenfeksiyon Yan Ürünü Oluşumuna Etkisi: Son yıllarda yapılan araştırmalarda değişik arıtma proseslerinin (koagülasyon, flokülasyon, adsorbsiyon, iyon değişimi, vb.) dezenfeksiyon yan ürünlerinin oluşumuna etkisine odaklanılmıştır.

Ivana ve arkadaşları (1999), $FeCl_3$ koagülasyonu, $Al_2(SO_4)_3$, polialuminyumklorür (PACl), ham suyun GAC filtrasyonu, iyon değiştirici reçineler (Purolit A501P ve A500P), ön arıtmalı ve arıtmasız koagülasyon proseslerinin THM oluşum potansiyellerini karşılaştırmıştır.

Tüm uygulanan proseslerin kloroform oluşumunun hızını düşürücü yönde teki yaptığı ortaya konmuştur. Koagülasyon reaksiyon hızını bir dereceye kadar düşürürken, GAC adsorbsiyonu şaşırtıcı bir düşüş oluşturmuş, ayrıca reçineler ile yavaş reaksiyon veren öncül bileşiklerin yüksek bir ilişkiye sahip olduğu görülmüştür.

4.2 DBP Oluşumunun Modellenmesi

DBP oluşumu, suyun içerdiği NOM konsantrasyonu ve işletme şartlarından (Dezenfektan dozu, sıcaklık, pH ve reaksiyon süresi) önemli ölçüde etkilenmektedir.

Bu etkenlerin dezenfeksiyon yan ürünlerinin oluşumları üzerindeki etkileri oldukça kompleks olmaktadır. Bu kompleks etkileri sayısal olarak ifade ederek, çeşitli sistemlerde oluşabilecek THM konsantrasyonlarını tahmin edebilmek amacıyla ampirik ifadeler bulunmaya çalışılmaktadır. Modeller için gerekli olan veriler laboratuvar çalışmaları ve sahada yapılan ölçümler ile toplanarak, bilgisayar ortamında istatistiksel analizler yapılmaktadır.

THM oluşumuna ait modellerin büyük bir kısmı aşağıdaki ifadeden türetilmiştir.

$$THM = K * (DOC)^a * (pH-b)^c * Td(Cl_2)^c * (UVA)_{254}^f * (Br)^g * t^h$$

Bu formülde K, a, b, c, d, e, f, g düzeltme katsayılarıdır. Bu formülde yer alan tüm parametreler modellerde yer almak zorunda olmayıp, anlamlılık derecesine göre seçilmektedir.

Lyn ve Taylor (1993) tarafından, organik madde, sıcaklık, reaksiyon süresi, klor dozu THM oluşumunun modellenmesinde fonksiyon olarak seçilerek bir model geliştirilmiştir:

$$THM (\mu mol/L) = 0,0009 (NPDOC)^{1,696} (T)^{0,840} (t)^{0,326} (Cl_2)^{0,513}$$

Burada;

NPDOC; arıtılamayan çözünmüş organik maddedir. Bu modelde su kaynağının pH değeri sabit olup belirgin bir değişim göstermediğinden eşitlikten çıkarılmıştır.

T; sıcaklığı, t, reaksiyon süresini ve Cl₂ klor dozunu ifade etmektedir.

Amy (1987), ABD'nin çeşitli bölgelerinden alınan ve çeşitli seviyelerde bromür konsantrasyonuna sahip olan su örneklerinde klorla dezenfeksiyon yapılması ve THM oluşumunun izlenmesi çalışmasını yürütmüştür. Su örnekleri klorlanmadan önce çeşitli sıcaklık ve pH'lara ayarlanmıştır. Bunun sonucunda THM oluşumunun inkübasyon süresi ve şartları ile ilişkisinden yola çıkılarak bir model oluşturulmuştur:

$$[THM] = 0,00309 [(DOC)(UV-254)]^{0,440} (Cl_2)^{0,409} x(t)^{0,265} (T)^{1,06} (pH-6)^{0,715} (Br+1)^{0,036}$$

Burada;

$$THM = \text{Toplam trihalometan miktarı, } \mu mol/l,$$

DOC	=	Çözünmüş organik karbon, mg/l,
UV	=	254 nm dalga boyundaki absorpsiyon,
Cl ₂	=	Klor dozu, mg/l,
t	=	İnkübasyon süresi, saat,
T	=	İnkübasyon sıcaklığı, °C,
Br	=	Bromür konsantrasyonu, mg/l'dir.

Bu modelde önemli parametrelerin hepsi oldukça geniş değişim aralıklarında izlenmiştir. Bu model için determinasyon katsayısı 0,90'dır.

Rathburn (1997), Missisipi'nin farklı noktalarından alınan örnekler üzerinde değişen pH değerleri ve reaksiyon süreleri uygulanarak yapılan çalışmalar sonucunda, THM oluşumunun tahmini için bir model oluşturmuştur.

$$THM = 14,6 (pH-3,8)^{1,01} (t)^{0,306} (D)^{0,206} (UV)^{0,849}$$

Bu modelin determinasyon katsayısı 0,98'dir.

Rathburn (1996), THM oluşumuna dair genel bir ifade olarak şu modeli ortaya koymuştur.

$$THM = a (DOC)^b (t)^c (pH)^d (D)^e (T)^f$$

Burada;

t	=	reaksiyon süresi, saat
D	=	klor dozu, mg/l
T	=	sıcaklık, (°C)'dir.

Bu modelin olumlu performansından yola çıkarak daha komplike bir çalışma sonucunda bir model oluşturulmuştur (Rodriguez, 2000; AWWA, 1991).

$$THM = 0,044 (DOC)^{1,030} (t)^{0,262} (pH)^{1,149} (D)^{0,277} (T)^{0,968}$$

Bu modelde yer alan değişkenlerin değişim aralıkları;

DOC	=	2,2 - 77 mg/l,
Reaksiyon süresi	=	0 - 168 saat,

pH	= 4,6-10,0
Klor dozu	= 1,5-50 mg/l,
Sıcaklık	= 10-30 °C,
Bromür konsantrasyonu	= 0,01-0,42 mg/l

olup, modelin determinasyon katsayısı 0,90'dır.

Hanmei Li, farklı zamanlarda 3 farklı yerleşim suyundan ilk klorlamadan sonra aldığı örneklerde sabit pH'ta suyun doğal olarak değişen sıcaklık aralıklarında, şebekede uygulanan klor dozuna yakın miktarlarda fakat değişen dozlarda yaptığı çalışmada aşağıdaki modelleri oluşturmuştur (Hanmei Li, 2001).

$$THM = 12 (\text{zaman})^{0,122} (\text{TOK})^{0,787} (\text{doz})^{0,172}$$

$$THM = 5 (THM)_0^{0,312} (\text{zaman})^{0,123} (\text{TOK})^{1,772}$$

$$THM = 16 (\text{zaman})^{0,221} (\text{TOK})^{1,025} (\text{doz})^{0,153}$$

Bu modellerde;

THM_0 = Son klorlamadan önce suda mevcut bulunan THM kons., mg/l

Doz = Klor dozu, mg/l

Zaman = Reaksiyon süresini göstermektedir.

Tüm bu modeller ampirik ifadeler olup, analizlerin yapıldığı andaki şartların dışına çıkıldığı durumlarda yüksek verimle sonuç vermeleri beklenmemelidir.

5 MATERYAL VE METOD

Bu çalışmada İzmit şehri şebeke suyunda THM oluşumunun mevsimsel değişiminin izlenmesi ve modellenmesi amacıyla periyodik olarak içme suyu dağıtım sisteminin 8 noktasından içme suyu numuneler alınarak, bu numunelerde serbest klor, sıcaklık, pH ve THM ölçümü yapılmıştır. Buna ilaveten, ham suyun farklı deneysel koşullarda THM oluşturma kapasitesinin belirlenebilmesi amacıyla laboratuvar ortamında 3 set halinde klorlama deneyleri gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda klor dozu, pH ve bekletme süreleri gibi işletme parametrelerinin THM oluşumunu etkileme derecesi bu su örneği için araştırılmıştır. Aşağıda bölümlerde İzmit şehri içme suyu dağıtım şebekesinin ham su kaynağı olan Yuvacık Barajı ve içme suyu arıtma sistemine ait bilgiler verilmiştir.

5.1 Ham Su ve Şebeke Suyuna Ait Özellikler

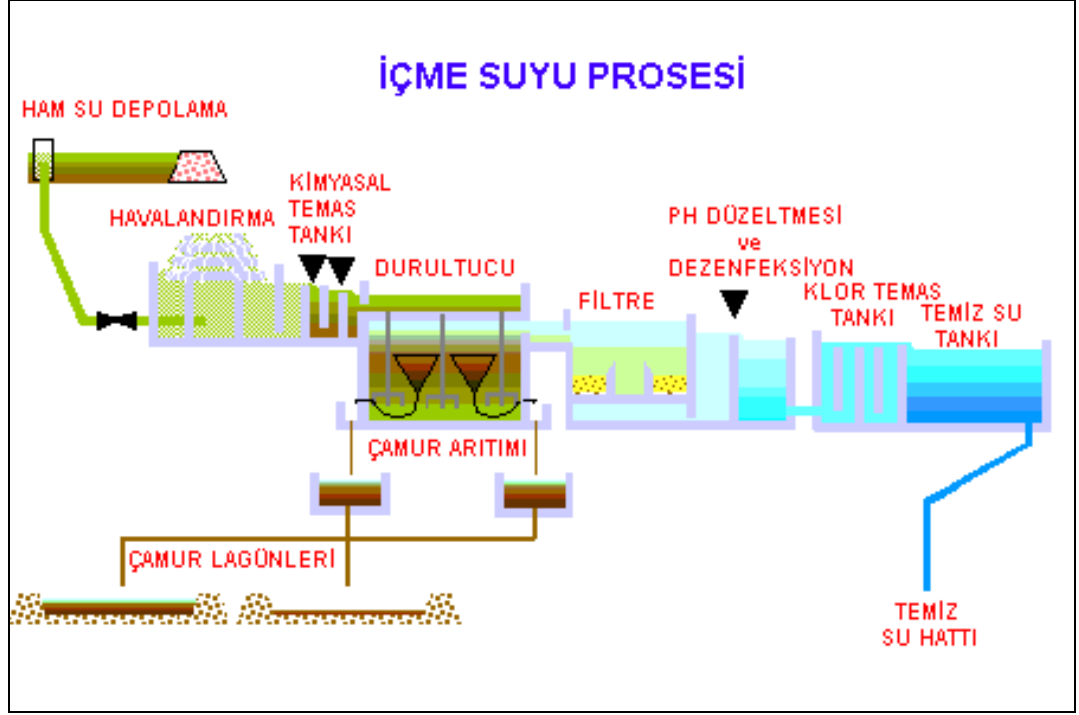
5.1.1 Ham su (Yuvacık Barajı)

Yuvacık Barajı Kocaeli ili ve çevresine hizmet vermek üzere dizayn edilen dünyanın en büyük özel finansmanlı ve Türkiye'nin ilk Yap-İşlet-Devret içme suyu projesi olup, yapımına 1991 yılında başlanmış ve 1999 Ocak ayında işletmeye alınmıştır. İnşa edilen barajın göl hacmi 60 milyon m³ olup, yaklaşık yıllık su tutma kapasitesi 142 milyon m³ civarındadır. Barajı besleyen ana kaynak Kirazdere'dir. Yuvacık barajı suyuna ait ham su parametreleri aşağıdaki tabloda özetlenmiştir.

5.1.2 İzmit şehir şebekesi içme suyu arıtma tesisi ve dağıtım şebekesi

İzmit içme suyu arıtma tesisi 480.000 m³/gün'lük bir kapasiteye sahiptir. Tesiste uygulanan temel arıtma işlemleri; havalandırma, ön klorlama, koagülasyon-flokülasyon, çöktürme, filtrasyon, ve dezenfeksiyon olarak sınıflandırılmıştır.

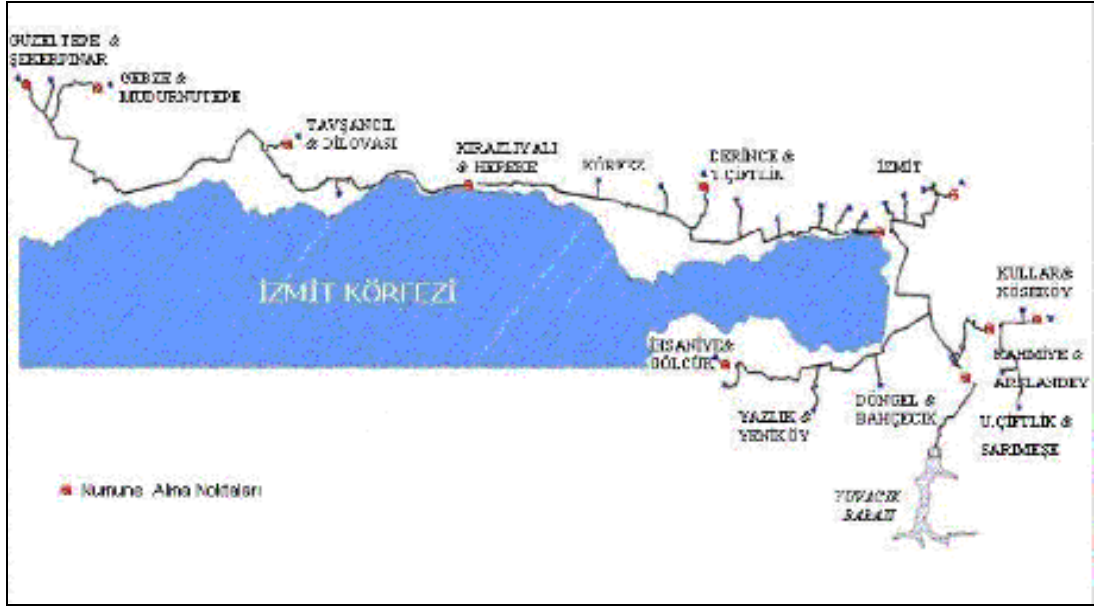
Arıtılan su şebekeye verilmeden önce 80.000 m³'lük depoya alınmaktadır. İçme suyu dağıtım şebekesinin uzunluğu yaklaşık 145 km civarındadır. Boru hattının su tutma kapasitesi 267.000 m³'tür. Arıtılmış içme suyu, İSU'ya ait 47 su deposuna basılmakta ve bu depolardan abonelerin hizmetine sunulmaktadır.



Şekil 5.1 İzmit İçme Suyu Arıtma Tesisi Proses Şeması (Thames Water, 2004)

5.2 Örneklemeye Metodu

İzmit Şehri şebeke suyunda THM oluşumunu izlemek ve THM oluşumunu etkileyen parametrelerin etki seviyelerini belirlemek amacıyla, şebekeden Şubat 2004 - Nisan 2005 tarihleri arasında bir numune alma programı uygulanmıştır. Örnekler 4 mevsimi temsil edecek şekilde periyodik olarak alınmıştır. Numune alma noktaları kaynaktan başlayarak şebeke suyunu en iyi temsil edeceği düşünülen noktalardan seçilmiştir. Ayrıca, THM oluşma seviyesinin zamana bağlı olarak değiştiği göz önünde tutularak, İzmit içme suyu arıtma tesisi çıkış noktasından itibaren en yakın, en uzak ve ara noktalardan numuneler alınmıştır. Numune alma noktalarının arıtma tesisine olan uzaklıkları Tablo 5.1'de verilmiş olup, kaynak olarak kullanılan İSU'ya ait harita EK-1'de verilmiştir. Numune alma programı boyunca, tüm numunelerin aynı gün içerisinde alınmasına özen gösterilmiştir. Numune alma noktaları Şekil 5.1 ve Tablo 5.1'de verilmiştir.



Şekil 5.2 İzmit İçme Suyu Dağıtım Şebekesi ve Numune Alma Noktaları (Thames Water, 2004)

Tablo 5.1 İzmit Şebeke Suyundan Numune Alınan Noktalar ve Arıtma Tesisine Olan Uzaklıkları (EK 1)

İzmit Şehir Şebekesinden Numune Alınan Noktaları	Arıtma Tesisine Olan Uzaklık (km)
Kullar	3.0
İzmit Giriş	6.0
İzmit Merkez	12.5
İzmit Çıkış	15.0
Derince	22.0
Kirazlıyalı	32.0
Gebze	57.0
Şekerpınar	64.0

5.2.1 Numunelerin toplanması

Şebekeden alınan numuneler, ana cadde üzerinde yer alan kamu binalarının musluklarından alınmıştır. Numune alınmadan önce musluk açılarak su 2-3 dakika akıtılmış ve daha sonra numune alınmıştır. Dağıtım şebekesi üzerinde seçilen 8 noktadan alınan THM numuneleri 250 ml'lik renkli cam şişelere alınmıştır. Bu şişeler numune alma işlemine hazırlanırken yüksek saflıkta su ile yıkanıp, 400°C'de etüvde 1 saat bekletilmiştir. Numune almadan önce, numune şişelerine bakiye klorun giderimi ve ek THM oluşumunu önlemek amacıyla NH_4Cl (Amonyum Klorür)

eklenmiştir. Şişeler hava ile teması önlemek için hiç boşluk kalmayacak şekilde şebeke suyu ile doldurularak kapakları sıkıca kapatılmıştır. Su örnekleri analiz yapılana kadar 4°C'lik sıcaklıkta, buzdolabında muhafaza edilmiştir. Ham su numuneleri ise 10 litrelik plastik bidonlar ile alınmış ısı ve ışıktan korunarak laboratuara ulaştırılmıştır. Numunelerde izlenen parametreler Tablo 5.2'de verilmiştir.

Tablo 5.2 Numunelerde İzlenen Parametreler ve Değişim Aralıkları

Kaynak*	TOK (mg/l)	UV ₂₅₄ (cm ⁻¹)	Sıcaklık (°C)	pH	Bakiye klor (mg/l)	THM (µg/l)
Ham Su	2.1-2.5	0.025-0.040	10-25	7.3-8.1	-	-
İzmit Şebeke Suyu	-	-	10-22	7.1-7.5	0.1-0.6	4,59-16,01

Deneyle sırasında uygulanan değişkenler ve bu değişkenlerin değişim aralıkları Tablo 5.3'te verilmiştir.

Tablo 5.3 Ham Su Deneysel Çalışma Kriterleri ve Değişim Aralıkları

DEĞİŞKENLER	I. SET	II.SET	III.SET
KLOR DOZU (MG/L)	5 - 10 - 20 - 40 - 100	5 – 100	6
pH	-	5 – 5.5 - 6 – 6.5 - 7	-
Br Dozu (mg/l)	-	-	0.5 - 1 - 2 - 4 - 10
Reaksiyon süresi (saat)	6 - 36 - 48 96 - 168	6- 24 - 48 96 - 168	6- 24 48 - 96

- I.Set: Klor dozunun ve reaksiyon süresinin THM oluşumuna etkisini izlemek amacıyla ham suya 5, 10, 20, 40, 100 mg/l'lik dozajlarda klor eklenmiştir. Daha sonra bu numuneler 6, 36, 48, 96, 168 saat inkübasyona tabi tutularak THM ölçümleri gerçekleştirilmiştir.
- II.Set: pH ve reaksiyon süresinin THM oluşumuna etkisini izlemek üzere 5 ve 100 mg/l'lik klor dozajlarında pH; 5, 5.5, 6, 6.5 ve 7'ye ayarlanarak, numuneler 6, 24, 48, 96, 168 saatlik inkübasyona bırakılmış ve THM analizleri yapılmıştır.
- III. Set: KBr dozunun ve reaksiyon süresinin THM oluşumuna etkisini belirlemek amacıyla, 6 mg/l'lik klor dozajında; suya 0.5, 1, 2, 4 ve 10'ar mg/l KBr ilave

edilmiş ve numuneler 6, 24, 48, 96 saatlik inkübasyona bırakılmıştır. Daha sonra numuneler THM analizine tabi tutulmuştur.

5.2.1 Klorlama prosedürü

- Klor dozlama çözeltisinin hazırlanması; 5 mg Cl_2/ml 'lik klor çözeltisi hazırlamak için stok hipoklorit çözeltisinden gerekli miktar alınarak çözelti 1 litreye tamamlanmış ve ardından renkli bir şişeye aktarılmıştır. Bu numune buzdolabında muhafaza edilmiştir (Iodometric Method I4500B) (APHA,1992).
- Fosfat tampon çözeltisinin hazırlanması; 68.1 g potasyum dihidrojen fosfat, KH_2PO_4 ve 11.7 g sodyum hidroksit, NaOH suda çözündürülerek, hacmi saf su ile 1 litreye tamamlanmıştır. Bu çözelti daha sonra buzdolabında saklanmıştır.
- Numunelerin klorlanması; 125 ml'lik cam şişelere önce 2.5 ml fosfat tampon çözeltisi konmuş, ardından şişe ham su ile bir miktar doldurulmuştur. 5 mg Cl_2/ml 'lik klor çözeltisinden istenen klor dozunu sağlayacak kadarı numuneye aktarılmıştır. Ardından şişenin kapağı kapatılarak bir müddet iyice çalkalanmıştır. Kapak tekrar açılarak hiç hava boşluğu kalmayacak şekilde su ile doldurulup kapak tekrar sıkıca kaptılıp, şişeler inkübasyon için buzdolabına konmuştur (APHA,1992).

5.2.2 pH ayarlama

125 ml'lik cam numune kabına 2.5 ml fosfat tampon çözeltisi, ham su ve 5 mg Cl_2/ml 'lik klor çözeltisinin istenen klor dozunu sağlayacak miktarı, kabın $\frac{1}{4}$ 'ü boş kalacak şekilde eklenmiştir. Şişenin kapağı kapatılmak suretiyle, sıkıca çalkalanmıştır. Ardından kapak açılıp, pH metre yardımıyla, istenen pH değerlerine inmek için gerekli olan asit ($0.2 \text{ N H}_2\text{SO}_4$) ilave edilerek, pH ayarlanmıştır. Ardından numune kabı ağzına kadar ham su ile doldurulup ve kapağı sıkıca kapatılıp inkübasyona bırakılmıştır.

5.2.3 KBr ilavesi

125 ml'lik cam numune kabına 2.5 ml fosfat tampon çözeltisi, ham su ve 5 mg/ml'lik KBr çözeltisinin ve klor çözeltisinin istenen dozu sağlayacak miktarları şişeyi tam

doldurmayacak şekilde konarak, şişenin kapağı sıkıca kapatılmış ve şişe iyice çalkalanmıştır. Ardından şişenin boş kalan kısmı ham su ile doldurularak, kapak sıkıca kapatılıp ve şişe inkübasyona bırakılmıştır.

5.3 Analiz Yöntemleri

5.3.1 THM analizi

İçme suyundaki THM'lerin analizi uluslar arası literatür tarafından en çok önerilen EPA 551 Metodu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu metot sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemini baz almıştır. Su fazındaki klorlu uçucu organikler pentan solventi kullanılarak kolayca ekstrakte edilebilmektedir. Bu çalışmada, numunelerdeki THM miktarını belirlemek için 35 mililitrelik su numunesi 40 mililitrelik vida kapaklı özel viyale boşaltılmıştır. Üzerine 40 mg/ml NH_4Cl çözeltisinden 100 μL ilave edilerek, bakiye klor sönümlenmiştir. Daha sonra vial 3 ml pentan eklenmiştir. Bunun ardından, vialin kapağı kapatılarak, vial 1 dakika boyunca hızlıca çalkalanmıştır. Daha sonra bu vial 3 dakika bekletilerek, faz ayrımının gerçekleşmesi sağlanmıştır. Üst kısımda oluşan pentan fazı, pastör pipeti kullanılarak 2 ml lik bir vialle aktarılmıştır. Daha sonra bu faz Gaz Kromatografa oto enjektör yardımıyla enjekte edilir. Bu işlemin ardından, kapiler kolonda THM türlerinin kaynama noktasına bağlı olarak, bu türler 4 farklı alı konma süresinde elektron yakalama detektörüne sinyal gönderirler. Elektron yakalama detektörü bu sinyalleri bir pik halinde ekrana aktarır. Bu çalışmada HP marka 6890 model gaz kromatograf cihazı kullanılmıştır. Bu cihaz HP Chemstation adlı yazılım tarafından desteklenmekte, ve cihazın kumandası bir PC ile sağlanmaktadır. Sistemde taşıyıcı gaz olarak helyum kullanılmaktadır. Sistemde kullanılan kolon DB-1 model, 30 m uzunluğunda, 0.25 mm çapında ve 1 μm film kalınlığı da kapiler bir kolondur. Sistemde enjeksiyon tekniği split/splitless teknikle gerçekleştirilmekte ve taşıyıcı gaz debisi 1.6 ml/dakika olarak işletilmektedir. Bu sistemin minimum tayin limiti 0.1 $\mu\text{g/l}$ 'dir.

5.3.2 TOK analizi (Yanma kızılötesi metodu)

Bu yöntem numunedeki organik karbonun bir katalizör eşliğinde reaksiyona sokularak karbondioksit oluşturulmasını içerir. CO_2 'nin infrared absorpsiyonu

yoluyla sudaki organik karbon miktarı ölçülür. Sudaki inorganik karbon pH değeri 2'ye çekilerek CO₂'ye dönüştürmüş ve analizden önce sudan uzaklaştırılmıştır. Bu yöntem karbon kaybına neden olan uçucu organik karbonlarında giderilmesini sağlar. Organik ve inorganik karbonun oksidasyonu sonucu oluşan CO₂ nondispersif infrared analiz yöntemi kullanılarak ölçülmüştür (Std. Method 5310 B) .

5.3.3 UV₂₅₄ analizi

Bu metodun arkasındaki prensip, UV₂₅₄'yi absorplayan maddeler konsantrasyonların ölçüm değeriyle doğru orantılı olarak UV ışığını absorplarlar. Suda bulunan oksidant maddeler organik bileşiklerle reaksiyona girerek UV'yi absorplayan çift bağları kopardıklarından dolayı, UV numuneleri suya herhangi bir oksidant ve dezenfektant eklenmeden önce UV/Visible Spektrofotometre cihazında 254 nano metre dalga boyunda ölçülmüştür. Numuneler UV₂₅₄ ölçümünden önce 0.45 µm gözenek çapına sahip membran filtreden geçirilmiş ve ardından UV ölçümleri 1 cm hücre kalınlığına sahip küvetlerde yapılmıştır(Std. Method 5910 B).

5.3.4 Serbest klor tayini

Şebekede yapılan ölçümlerde serbest klorun tayini amacı ile komperatör kullanılmıştır. Su, musluklarda direk olarak, komperatöre ait olan iki adet 10ml'lik küvete alınmıştır. Küvetlerden bir tanesinin içine DPD-1 indikatörü atılarak spatula yardımı ile ezilmiş ve karıştırılmıştır. Bu numune komperatörün sağ gözüne diğeri ise sol göze yerleştirilmiştir. Ardından komperatöre ait olan klor diski komperatöre yerleştirilmiştir. Komperatörden bakılarak, sağ gözündeki küvet ile sol gözündeki küvetin rengi aynı olana kadar disk el ile çevrilir. Renkler aynı olduğunda diskin üzerinden okunan değer suda mevcut serbest klor (mg/l) miktarını vermektedir.

5.4 İstatistiksel Analiz

Literatürde belirtildiği gibi, THM modellerinin oluşturulmasının amacı, THM analizi yapmaksızın sudaki THM seviyesinin hızlı bir şekilde model yoluyla tahmin edilmesidir. Elde edilen sonuçlar, su arıtma sistemlerinde uygulanacak işletme şartlarının, suyun THM oluşumunu minimize edecek şekilde optimize edilmesini sağlamak amacıyla kullanılmalıdır (Rodrigez ve arkadaşları, 2001). İçme suyu

dağıtım sisteminden alınan numunelerde ölçülen bakiye klor, sıcaklık ve THM değerleri kullanılarak, şebekedeki THM oluşumu modellenmeye çalışılmıştır.

Diğer taraftan, ham suyun THM oluşturma potansiyeli farklı deneysel şartlarda belirlenmiştir. Bu amaçla klor dozu, pH, reaksiyon süresi ve bromür dozu değişkenlerinin THM oluşumu üzerindeki etkileri bir model kurularak belirlenmeye çalışılmıştır.

Bu amaçla şebekede 1 adet ve ham suda 3 adet olmak üzere toplam 4 adet model geliştirilmiştir. Model oluşturma aşamasında SPSS (Statistical Package for Social Science) istatistiksel bilgisayar programı kullanılmıştır. Şebeke suyunda THM oluşumunun modellenmesi için, numunelere ait TOK, bakiye klor, sıcaklık, mesafe bağımsız değişken olarak saptanırken, ham suya ait modellerde pH, zaman, klor ve bromür dozu bağımsız değişken ve THM, tüm modellerde bağımlı değişken olarak alınmıştır. Modelde kullanılan parametreler arasındaki korelasyonun belirlenmesi amacıyla, değişkenlere Pearson testi uygulanarak, parametreler arası katsayılar belirlenmiş ve Pearson korelasyon matrisleri her bir modelin bağımsız değişkenleri için oluşturulmuştur.

Model geliştirme sürecinde SPSS kullanılarak çoklu regresyon analizi uygulanmıştır. Modelin bağımsız değişkenlerine ait (α) değeri bunların anlamlılık seviyesinin belirlenmesi ve % 95 güven aralığında kalıp kalmadıklarının tespiti için kullanılmıştır (Toröz ve Uyak, 2004). Elde edilen modellerin istatistiksel determinasyon katsayısı olan R^2 değeri ve F değeri çoklu regresyon analizi ile hesaplanmış ve model % 95 güven aralığında kalıp kalmadığından emin olunmuştur..

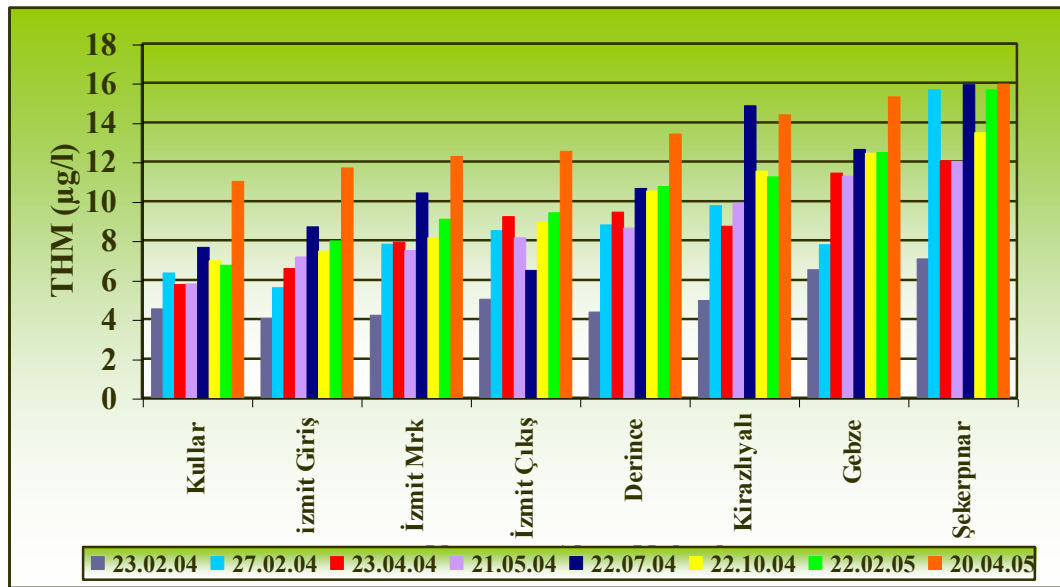
En son olarak elde edilen modellerde, model geliştirilmesinde kullanılmayan, ancak aynı analiz grubundan numunelere ait değerler yerleştirilerek modelin doğrulanması yapılmış ve ölçülen THM değerleri ile tahmin edilen THM değerleri grafikler aracılığıyla gösterilmiştir.

Bu çalışmada THM'in modellenmesi ve modelin doğrulanması amacıyla şebekeye ait model için, 32 adet numune sonucu, ham su modelleri için 95 numune sonucu değerlendirmeye tabi tutulmuştur. Ayrıca şebekeye ait numunelerden 8, ham suya ait numunelerden 18 adet veri modelin doğrulanması amacıyla kullanılmıştır. Kullanılan numunelere ait ölçüm sonuçları EK-2 ve EK-3'te verilmiştir.

6 SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

6.1 Şebeke Suyunda THM Oluşumu

Şubat 2004 ve Mayıs 2005 tarihleri arasında, şebekede belirlenen 8 noktadan alınan örneklerde THM değerlerinin 4,59 - 16,01 µg/L arasında (Şekil 6.1), numunelerin alındığı dönemlerde içme suyu arıtma tesisinde dezenfeksiyon amacıyla uygulanan toplam klor dozunun 5-7 mg/l arasında, alınan numunelerde yerinde ölçülen bakiye klorun 0,1-0,6 mg arasında, analizlerin gerçekleştirildiği dönem içerisinde ham suyun TOK konsantrasyonunun 2,1-2,5 aralığında değiştiği izlenmiştir.



Şekil 6.1 İzmit İçme Suyu Şebekesinde Mevsimsel THM Oluşumu

6.1.1 THM türlerinin değerlendirilmesi ve korelasyonu

Oluşan THM, türler açısından incelendiğinde kloroformun % 78 ile en baskın tür olarak ortaya çıktığı, en düşük 4,03 µg/L, en yüksek 13,26 µg/l seviyesinde oluştuğu görülmüştür. Türlerin oluşumuna ait istatistiksel veriler Tablo 6.1’de verilmiştir. THM oluşumu ile kloroform arasındaki korelasyon $r = 0,975$ olarak hesaplanmıştır.

Bromodiklorometan, THM oluşumu içerisinde % 15-30 paya sahiptir ve en düşük 0,53 µg/L en yüksek 3,68 µg/L konsantrasyonunda ölçülmüştür. Dibromoklorometan genel olarak hiç gözlenmemekle birlikte numunelerde nadir olarak % 8 seviyelerine ulaşmıştır, gözlenen en yüksek değeri 1,20 µg/L'dir (EK-2). Bromlu türlerin değerindeki yükseliş genel olarak yaz aylarında alınan numunelerde gözlenmiştir. Ham suyun bromür konsantrasyonunun artması deniz suyu karışması olasılığını akla getirmektedir. Yuvacık barajı Marmara Denizi'nden uzak ve yüksekte yer almaktadır, ancak yaz aylarında artan sıcaklık ile buharlaşmanın da artması ham suyun bromür konsantrasyonunun yükselmesine sebep olarak gösterilebilir. Türlerin şebekedeki ortalama değerlerinin dağılımı Şekil 6.2'de, aralarındaki korelasyon ise Tablo 6.2'de verilmiştir. Türlerin mevsimsel dağılımlarına ait grafikler de EK-2'de yer almaktadır.

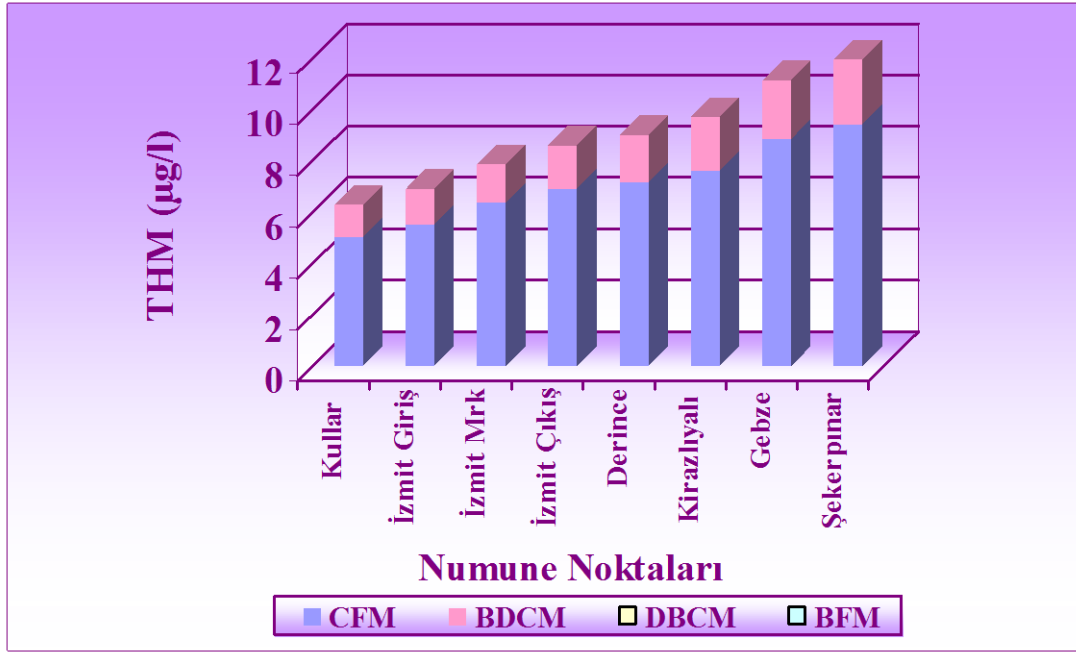
Tablo 6.1 Türlerin Oluşumuna Ait İstatistiksel Veriler

	CFM	BDCM	DBCM	BFM	THM
Ortalama	7,111	1,824	-*	-*	8,925
Standart Sapma	2,179	0,873	-*	-*	2,948
Minimum	4,06	0,53	-*	-*	4,59
Maksimum	11,35	3,68	-*	-*	15,03

* Bu parametreler için ölçümlerde herhangi bir değer elde edilememiştir.

Tablo 6.2 Şebeke Suyu Analizlerinde Saptanan Türler Arasındaki Korelasyon

	CFM	BDCM	DBCM	BFM	THM
CFM	1				
BDCM	0.647	1			
DBCM	0.092	0.331	1		
BFM				1	
THM	0.975	0.793	0.226		1

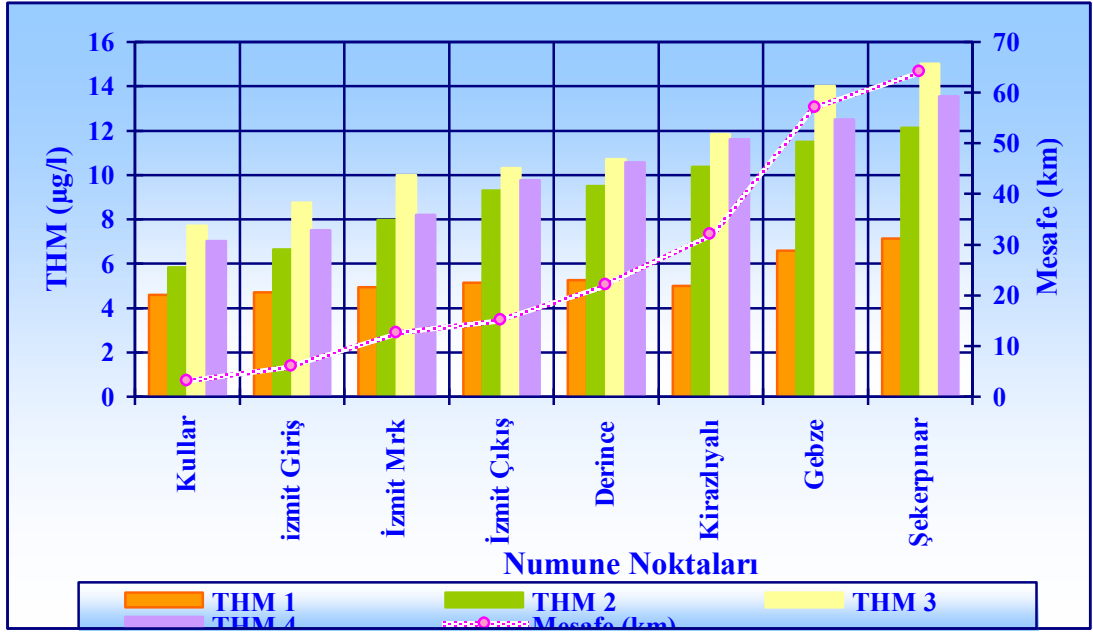


Şekil 6.2 Şebekede Oluşan THM Türlerin Ortalama Değerleri

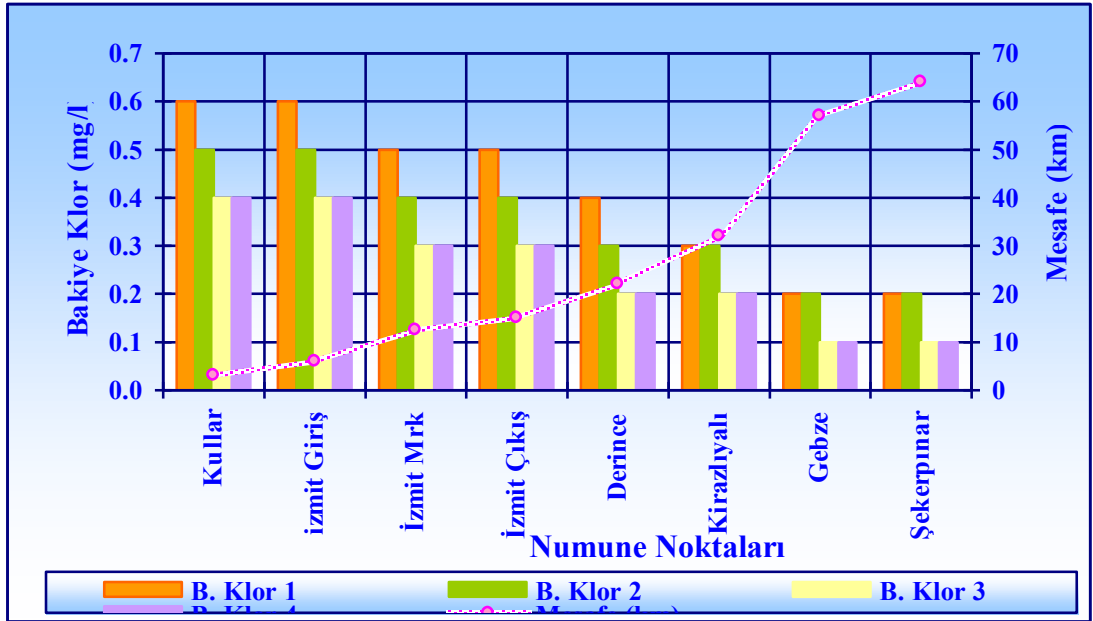
6.1.2 Şebeke suyunda THM oluşumunu etkileyen parametreler

Şebeke suyunda oluşan THM miktarının tesise olan uzaklık arttıkça artma eğiliminde olduğu bulunmuş ve THM oluşumu ile mesafe arasındaki Pearson korelasyon katsayısı, $r = 0.618$ olarak tespit edilmiştir. (Şekil 6.3). Bakiye klor miktarında ise mesafe arttıkça azalma görülmektedir ve bakiye klor ile mesafe arasındaki ters korelasyon $r = -0.821$ 'dir (Şekil 6.4). Bakiye klor, arıtma tesisine en yakın noktada en yüksek değerde seyretmekteyken, tesise olan uzaklığın maksimum olduğu Şekerpınar'da minimuma düşmektedir. Buna karşılık tüm ölçümlerde THM Şekerpınar'da en yüksek konsantrasyona ulaşmaktadır. Bakiye klor ile THM oluşumu arasındaki güçlü bir ters ilişki mevcuttur ve $r = -0.838$ 'dir (Şekil 6.5). THM oluşumu ile diğer değişkenler arasındaki korelasyonlar bölüm 7'de verilmiştir. Elde edilen sonuçlar literatürdeki verilerle benzerlik göstermektedir (R.J.Gracia ve arkadaşları, 1997).

Şekil 6.3'te yer alan THM 1, 2, 3, 4, sırasıyla 23.02.2004, 23.04.2004, 22.07.2004, 22.10.2004 tarihlerinde yapılan ölçümleri temsil etmektedir.

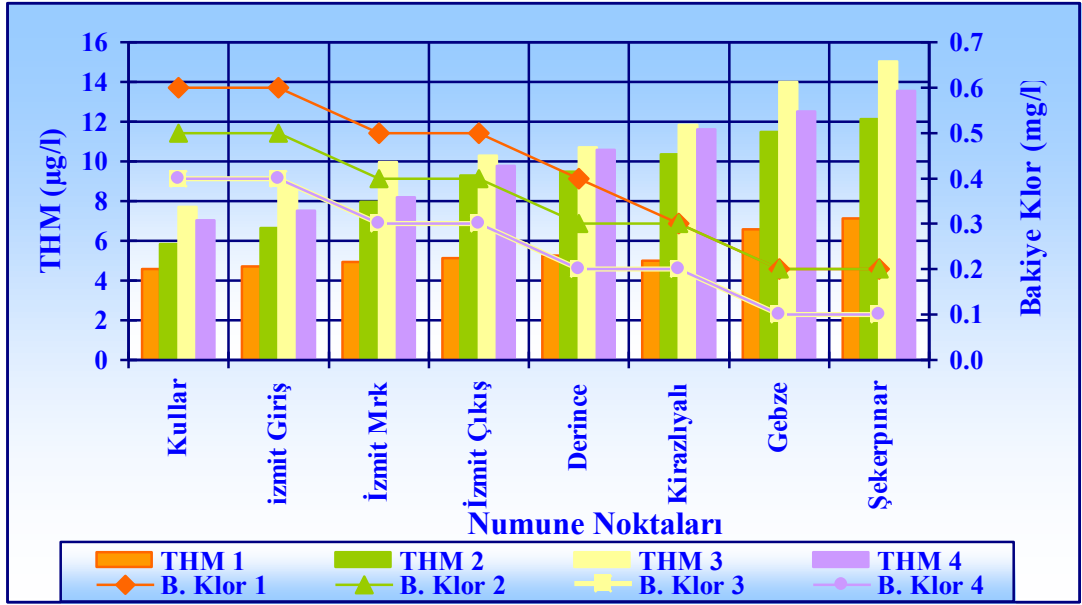


Şekil 6.3 Mesafeye Bağlı Olarak THM Değişimi



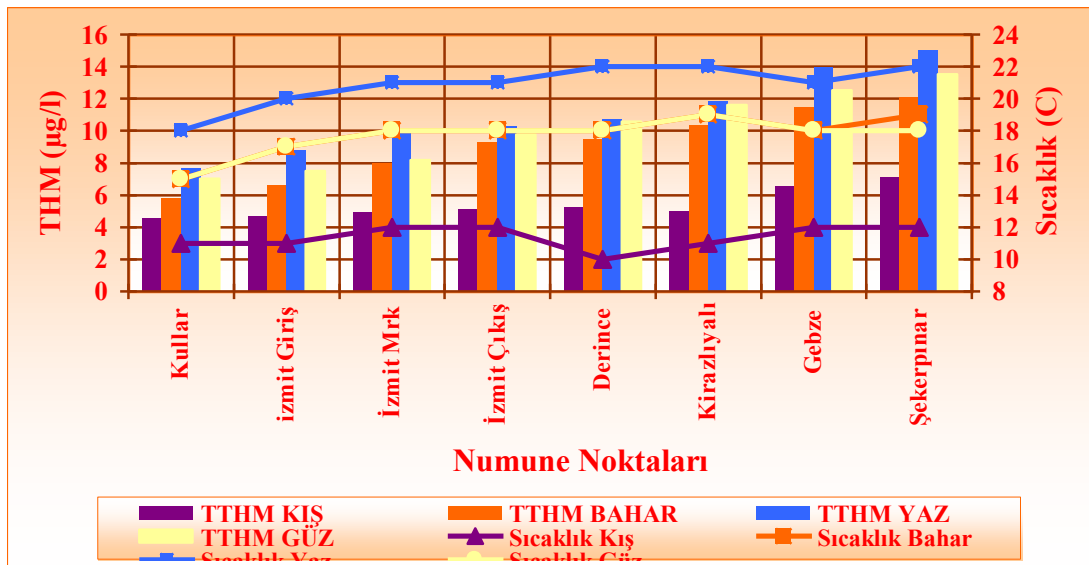
Şekil 6.4 Mesafeye Bağlı Olarak Bakiye klor Değişimi

Grafikte yer alan bakiye klor 1, 2, 3, 4, sırasıyla 23.02.2004, 23.04.2004, 22.07.2004, 22.10.2004 tarihlerinde yapılan ölçümleri temsil etmektedir.



Şekil 6.5 Bakiye Klora Bağlı Olarak THM Konsantrasyonunun Değişimi

THM oluşumu ile sıcaklık arasındaki ilişki irdelendiğinde THM'in sıcaklıktan yüksek oranda etkilendiği, Temmuz ayında yapılan ölçümde 15.03 µg/l ile en yüksek değere ulaştığı ve THM değerlerinin en güçlü doğrusal ilişkiyi sıcaklık ile verdiği görülmüştür ($r = 0.832$). Bunun nedeni sıcaklık ile su ortamındaki doğal organik madde konsantrasyonunun artması ve aynı zamanda yaz aylarında şebeke suyuna daha yüksek seviyede klor dozlanmasıdır. Mevsimsel olarak THM oluşumunun değişimi Şekil 6.6'da verilmiştir. Ayrıca 4 mevsimi temsil edecek şekilde THM oluşum değerlerini ve türlerin değişimini gösteren grafikler EK-2'de mevcuttur.



Şekil 6.6 Sıcaklığa Bağlı Olarak THM Konsantrasyonunun Değişimi

6.2 Yuvacık Barajı Ham Suyunda THM Oluşumu

Yuvacık barajı ham suyunda klorlama sonucu oluşan THM konsantrasyonu oldukça düşüktür. Bunun nedeni ham suda organik madde konsantrasyonunun çok düşük olmasıdır. Analizler sırasında ham suyun TOK değeri 2.1 ile 2.5 mg/l arasında değişim göstermiştir. Farklı klor dozları (5, 10, 20, 40, 100 mg/l), pH seviyeleri (pH = 5, 5.5, 6, 6.5, 7), bekletme süreleri (t = 6, 36, 48, 96, 168 saat) ve Br⁻ dozları (0.5, 1, 2, 4, 10 mg/l) uygulandığında oluşan THM konsantrasyonunun, en düşük değeri (THM = 7,67 µg/l), klor dozu 5 mg/l, pH 5, reaksiyon süresi 6 saat iken II.sette ölçülmüş; en yüksek değeri (THM=117,51 µg/l) ise, klor dozu 6 mg/l, Br⁻ dozu 10 mg/l, reaksiyon süresi 96 saat iken III. sette izlenmiştir. Tüm değişken parametrelerin ham suda oluşturduğu THM miktarları ve etkileme şekli aşağıdaki bölümlerde ele alınmıştır. Ham suda yapılan analizlerin ölçüm sonuçları EK-3'te verilmiştir.

6.2.1 THM türlerinin değerlendirilmesi ve korelasyonu

Ham suda yapılan analizler sonucunda THM içerisinde kloroformun en baskın tür olarak ortaya çıktığı ve tüm deneyler sonucunda elde edilen THM'in değerlerinin ortalama % 66'sını oluşturduğu gözlenmiştir. THM ile kloroform arasındaki ilişki Pearson korelasyon katsayısı ile hesaplandığında $r = 0,543$ olduğu bulunmuştur. Buna karşın kloroform ile bromoform arasındaki korelasyon katsayısı $r = -0,460$ 'tır. Bu da göstermektedir ki kloroform ile bromoform arasında ters ilişki mevcuttur. Kloroformun değişen şartlarda gözlenen değerleri 0,00-106,98 µg/l (Tablo 6.2) arasında değişirken, bromoform konsantrasyonunun değişim aralığı 0,00-116,51 arasında olmuştur. Kloroform en yüksek seviyeye ham suyun klor dozunun 100 mg/l ve reaksiyon süresinin 168 saat olduğu şartlarda ulaşırken, bromoform en yüksek konsantrasyona ham suyun KBr dozunun 10 mg/l, reaksiyon süresinin 96 saat olduğu noktada ulaşmış ve THM oluşumunun % 99'unu oluşturmuştur. Bu değerler, THM oluşum miktarı ve oluşma hızı bakımından kloroform ile karşılaştırıldığında görülmektedir ki su ortamında eşit seviyelerde klor ve bromür konsantrasyonu olması durumunda bromlu türler daha hızlı ve yaklaşık olarak 3 kat daha fazla oluşmaktadır. Deneylerin geneline bakıldığında, herhangi bir bromür ilavesi yoksa, ham suyun bromür konsantrasyonu düşük olduğundan bromlu türler oldukça düşük seviyelerde oluşmakta hatta hiç oluşmamaktadırlar. Buna karşın, sadece deneylerde

uygulanan ekstrem şartlarda (KBr dozu = 10 mg/l) kloroformun tamamen yok olduğu gözlenmiştir. Ham suda yapılan tüm deneyler sonucunda THM ve türlerin oluşumuna ait istatistiksel veriler Tablo 6.3'te verilmiştir.

Tablo 6.3 Ham Suda Yapılan Tüm Analizlerde Oluşan THM Ve Türlerle Ait İstatistiksel Veriler

	CFM	BDCM	DBCM	BFM	THM
Ortalama	28.99	1.64	2.54	12.22	45.33
Standart Sapma	26.46	2.04	6.58	21.01	26.42
Minimum	0.00	0.00	0.00	0.00	7.67
Maksimum	106.98	13.62	32.60	116.51	117.51

Türler arasındaki korelasyon incelendiğinde kloroform ile THM arasında anlamlı pozitif bir ilişki olduğu görülmüştür. Buna karşın kloroform ile bromoformun ters korelasyon verdiği ve genel olarak bromlu türlerin kendi içinde yüksek pozitif ilişkiye sahip olduğu saptanmıştır. Ham su analizlerinde elde edilen türlerin Pearson korelasyon matrisi Tablo 6.4'te verilmiştir.

Tablo 6.4 Ham Su Analizlerinde Elde Edilen Türlerin Pearson Korelasyon Matrisi

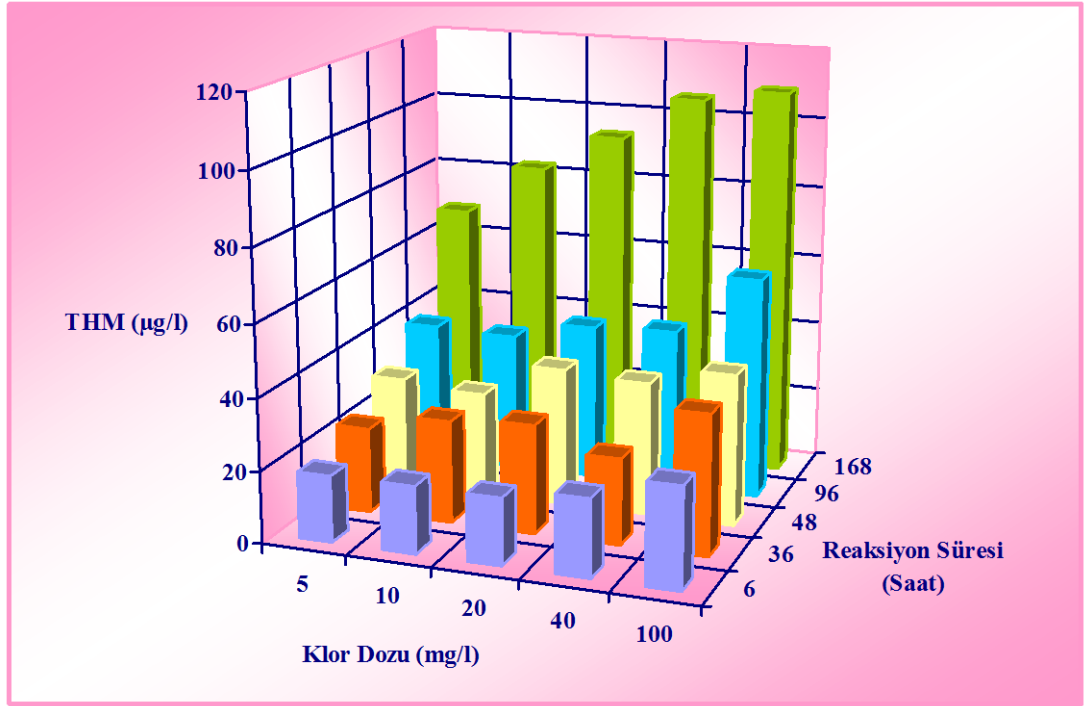
	CFM	BDCM	DBCM	BFM	THM
CFM	1				
BDCM	-0.068	1			
DBCM	-0.360	0.825	1		
BFM	-0.460	0.098	0.441	1	
THM	0.543	0.291	0.300	0.451	1

6.2.2 Ham suda THM oluşumunu etkileyen parametreler

6.2.2.1 Klor dozu ve reaksiyon süresi

Pearson korelasyon metodu kullanılarak klor dozu ve reaksiyon süresi sabitken, THM oluşumu ile uygulanan klor dozu arasında güçlü bir ilişki ($r = 0.808$) olduğu görülmüştür. Deneysel çalışmalarda, sabit reaksiyon süresinde klor dozunun 5 mg/l'den 10 mg/l'ye çıkarıldığında THM miktarında % 17, 20 mg/l'ye çıkartıldığında % 25, 40 mg/l'ye çıkarıldığında % 37, 100 mg/l'ye çıkarıldığında ise % 38 artış gözlenmiştir. Literatür bilgilerini doğrular şekilde, artan klor dozu ile THM oluşumunun arttığı, fakat bakiye organik maddenin azalmasına bağlı olarak

THM oluşum hızının da giderek azaldığı görülmüştür (Şekil 6.7) (Kavanough ve arkadaşları, 1980, Trussel ve Umphres, 1978).



Şekil 6.7 Klor Dozu ve Reaksiyon süresine Bağlı Olarak THM Oluşumunun Değişimi (pH = 7.92, TOK = 2.5 mg/l).

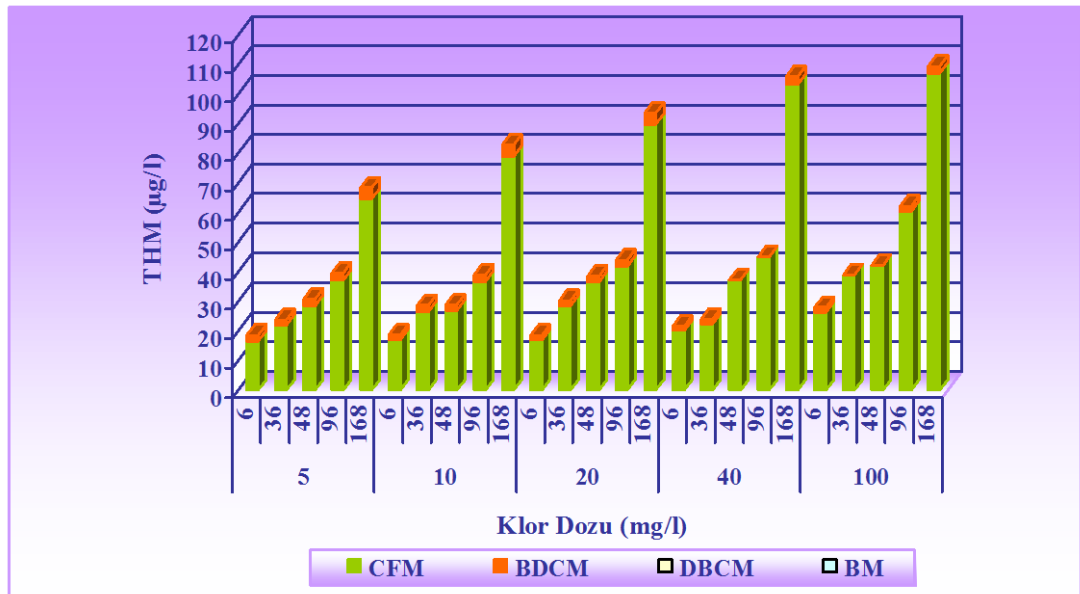
Suya klor ilavesi suda HOCl ve OCl⁻ oluşumuna yol açmaktadır. Ayrıca bu iki oluşumun oranı suyun pH değerinden etkilenmektedir. Çalışmada kullanılan Yuvacık ham suyuna ait pH değerleri 7.00 ile 8.10 aralığında değişmektedir. HOCl, bu pH aralığında 15 °C sıcaklıkta % 80 seviyelerinden % 28 seviyelerine düşmekte, bu düşüşe paralel olarak OCl⁻ miktarı artmaktadır. Sudaki THM konsantrasyonu yükseldikçe HOCl ve OCl⁻ miktarları azalmakta, buna bağlı olarak da bakiye klor seviyesi düşmektedir.

Ham suda yapılan analizler sonucunda THM oluşumunun artan zamana bağlı olarak arttığı görülmüştür. Pearson korelasyon metodu kullanılarak sabit klor dozunda ve sabit pH'ta THM oluşumu ile reaksiyon süresi arasında güçlü bir ilişki ($r = 0.989$) olduğu görülmüştür (EK-3).

Bunun yanında ilk 6 saat içerisinde oluşan THM, 168 saatlik reaksiyon süresi sonucunda oluşan THM'in % 27'sini oluşturmaktadır. Bu da göstermektedir ki ilk 6 saat içerisinde oluşum oldukça hızlı olmakta sonrasında ise oluşum azalan bir ivme

ile devam etmektedir. Bunun nedeni zamanla organik maddenin klor ile reaksiyona girerek su içerisindeki konsantrasyonunun düşmesidir. Bu sonuçlar Amy (1987) tarafından bulunan sonuçlara benzerlik göstermektedir (Şekil 6.8).

Bu sette elde edilen sonuçlar türlerin dağılımı açısından incelendiğinde oluşan kloroformun THM içinde % 95’lik paya sahip olduğu görülmektedir. THM ve kloroform arasındaki ilişki $r = 0,999$ ’a ulaşırken dibromoklorometan ortalama 1,844 $\mu\text{g/l}$ ’lik konsantrasyonuyla ikinci tür olarak ortaya çıkmıştır. Dibromoklorometan ve bromoform oluşumu gözlenmemiştir. Ham suda klor dozu ve reaksiyon süresine bağlı olarak oluşan THM türlerinin dağılımı Şekil 6.8’de verilmiştir.

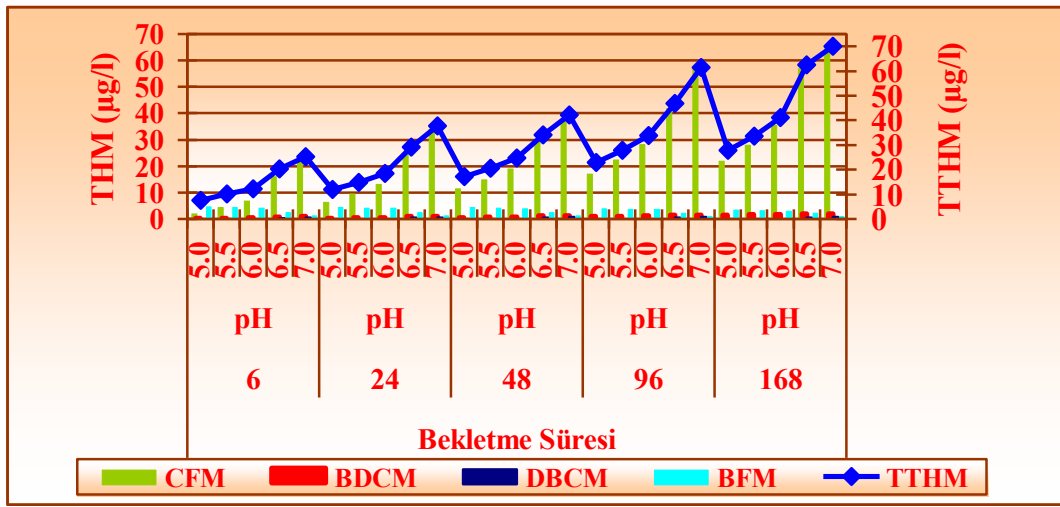


Şekil 6.8 Ham Suda Klor Dozu ve Reaksiyon süresine Bağlı Olarak Oluşan THM Türlerinin Dağılım Grafiği, (pH = 7.92, TOK = 2.5 mg/l).

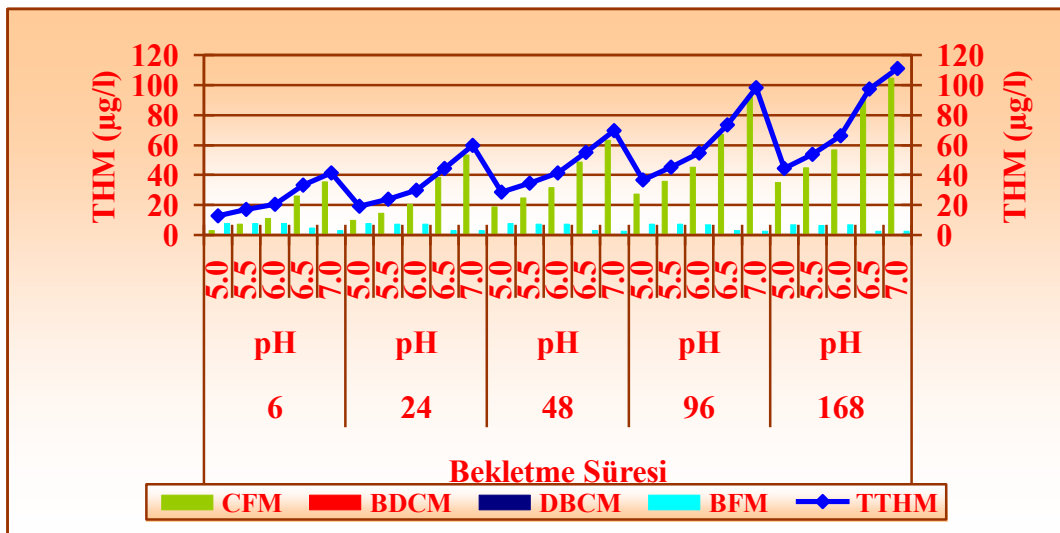
6.2.2.2 pH

Literatür araştırmaları pH’ın hem organik maddelerin yapısı üzerine hem de suda klorlama sonrası oluşan bağlı klor türleri üzerine etkisi vardır. Bu nedenle, Işet deney çalışmasında içme suyu arıtma sistemlerinde karşılaşılabilecek pH değerleri seçilmiştir. pH’ın etkisi sabit klor dozu ve reaksiyon süresinde incelenmiş, pH ile THM arasında güçlü bir korelasyon olduğu bulunmuştur ($r = 0,975$) (EK-3). Bu çalışmada ayrıca reaksiyon süresinin de etkisi araştırılmıştır. Şekil 6.9 ve 6.10 pH değişiminden THM oluşumunun etkilenme seviyesini göstermektedir. Görüldüğü

üzere pH yükseldikçe oluşan THM miktarı da yükselmektedir. Bunun nedeni pH yükseldiğinde HOCl'nin giderek azalması, oksidasyon potansiyelinin düşmesi ve oksidasyon ürünlerindeki azalmaya karşılık yer değiştirme reaksiyonlarının ürünleri olan THM'lerin baskın hale gelmesidir. Bu çalışmada pH'daki 0,5 birimlik artışın THM'i ortalama % 30 arttırdığı saptanmıştır. Literatür incelendiğinde, THM oluşumuna pH'ın etkisi artan pH'a bağlı artan THM miktarı şeklinde olmakla birlikte, şartlara ve ham su kaynağının özelliklerine bağlı olarak, etkilene seviyesi farklılık göstermektedir (Gracia-Villanova, 1997). Bu da göstermektedir ki pH, THM oluşumunun kontrolünde büyük önem taşıyan bir parametredir.



Şekil 6.9 pH Değişiminin Oluşan THM'a ve Türlerine Etkisi ($Cl_2=5mg/l$, TOK= 2,35 mg/l).



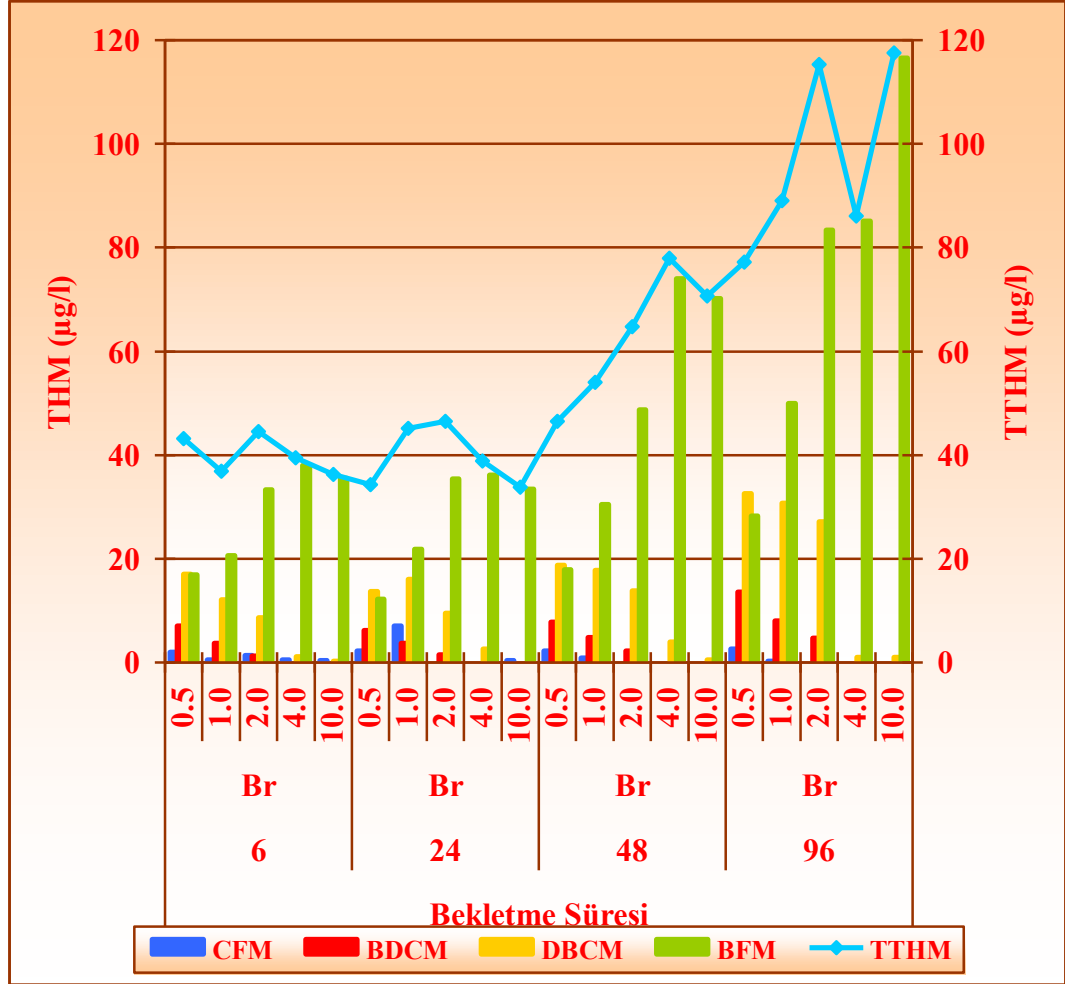
Şekil 6.10 pH Değişiminin Oluşan THM'a ve Türlerine Etkisi ($Cl_2=100mg/l$, TOK=2,35 mg/l).

Sonuçlar oluşan türler bakımından incelendiğinde THM ile kloroform arasında çok güçlü bir ilişki olduğu görülmektedir ($r = 1$). Bunun yanında kloroform ile bromoform arasında yüksek bir ters korelasyon olduğu ($r = -0.817$) saptanmıştır. Yalnızca en düşük pH değerinde ve en kısa reaksiyon süresi olarak seçilen 6 saat sonucunda bromoformun hızlı bir şekilde oluştuğu ve baskın tür (THM = 7,67 µg/l iken, BFM = 5.02 µg/l) olarak ortaya çıktığı, artan pH ve reaksiyon süresiyle ters orantılı olarak giderek azaldığı saptanmıştır. Bunun dışında kalan tüm pH değerlerinde ve bekletme sürelerinde kloroform, THM oluşumu içinde ortalama % 77'lik paya sahip, en çok oluşan tür olarak ortaya çıkmakta ve artan pH ve reaksiyon süresi ile belirgin şekilde artmaktadır. Bromodiklorometan çok düşük konsantrasyonlarda oluşmakla beraber artan pH ve reaksiyon süresi ile artmaktadır. Dibromoklorometan yalnızca pH 6.5-7 seviyelerinde klor dozunun 5 mg/l ve 100 mg/l olması halinde yaklaşık 0,5 µg/L ve 1 µg/L mertebelerinde oluşmaktadır(EK-3).

6.2.2.3 Bromür konsantrasyonu

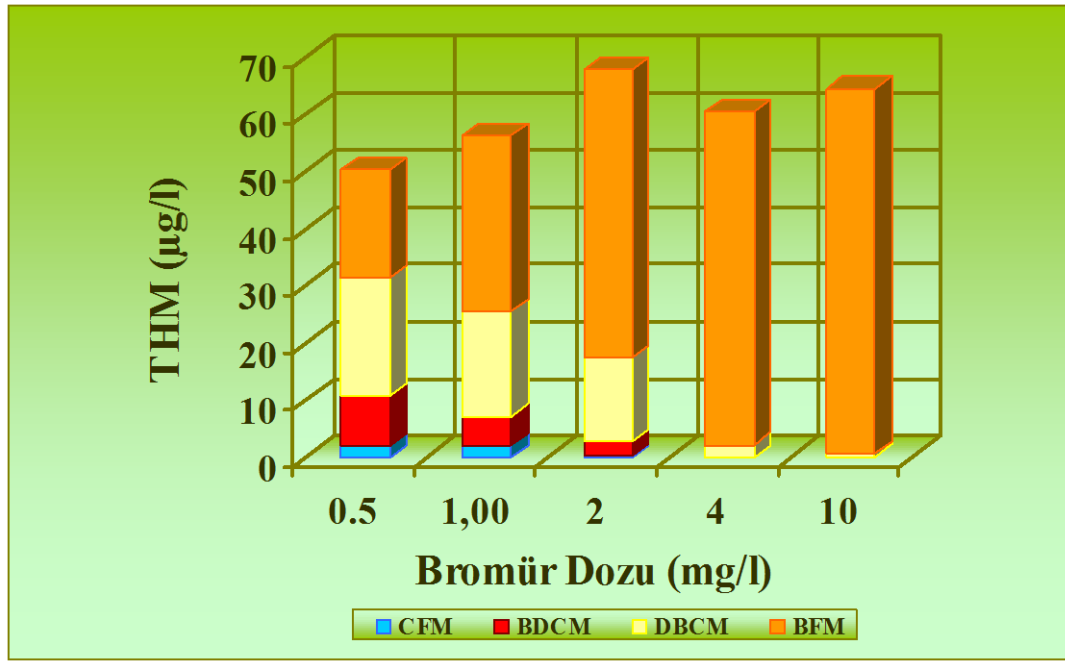
Ham suya KBr ilave edilmesi sonucunda THM oluşumu ve türlerin dağılımı incelenmiştir. Pearson korelasyon metodu kullanılarak THM oluşumu ile Br dozu arasında bir ilişki ($r = 0,636$) olduğu saptanmıştır. Br⁻ dozuna bağlı olarak THM oluşumunun değişimi Şekil 6.11'de verilmiştir. Sabit klor dozunda ve sabit reaksiyon süresinde bromür dozu ile kloroform, bromodiklorometan, dibromoklorometan oluşumu arasında sırasıyla $r = -0,581$, $r = -0,761$, $r = -0,826$, şeklinde ters bir korelasyon olduğu, bromoform ile ise $r = 0,878$ değerinde lineer bir korelasyon olduğu bulunmuştur. Buda göstermektedir ki suda bromür konsantrasyonun artması türlerin bromoforma dönüşmesini sağlamakta ve bromoform dominant tür olarak karşımıza çıkmaktadır (Pourmoghaddas ve ark., 1993). Oluşan türler arasındaki korelasyon incelendiğinde THM'in, bromoform ile $r = 0,907$ 'lik lineer, güçlü, kloroform ile ise $r = -0,397$ 'lik çok zayıf ve ters bir ilişkiye sahip olduğu saptanmıştır. Oluşan THM değerinin % 72'sini bromoform oluştururken, dibromoklorometan % 20'lik bir paya sahiptir. Bromoform artan Br⁻ dozu ve reaksiyon süresine bağlı olarak sürekli artmakta, kloroform giderek azalmakta ve Br⁻ dozunun 4 mg/l'nin üzerine çıktığı durumlarda tamamen yok olmaktadır (Şekil 6.12). Diğer bekletme sürelerine bağlı oluşan THM türleri dağılımı EK-3'te verilmiştir. Literatür, sonuçları doğrular şekilde bromür konsantrasyonunun artmasının, klorlu THM türlerinde azalmaya,

bromlu THM türlerinde ise artmaya neden olduğunu, THM değerini sürekli arttırdığını destekler bilgiler içermektedir (Krastner, 1996). HOCl'nin oksitleme potansiyelinin daha fazla olmasına rağmen HOBr yer değiştirme reaksiyonlarında daha güçlüdür, bu nedenle bromlu türler baskın olarak ortaya çıkmaktadır (Gang, 2001).



Şekil 6.11 Br Konsantrasyonunun THM Oluşumuna Etkisi (Klor Dozu = 6 mg/l, pH = 7.34, TOK = 2.2 mg/l)

Bu analizlerden hareketle bromun klor ile aynı öncül bileşikleri kullanmak suretiyle THM oluşturduğunu ve Yuvacık barajına oluşabilecek muhtemel bir Br konsantrasyonunu artırıcı etki sonucunda genelde şebeke örneklerinde gözlenmeyen bromlu türlerin baskın hale geçebileceği söylenebilir.



Şekil 6.12 Br Konsantrasyonuna Bağlı Olarak Türlerin Ortalama Oluşum Seviyeleri ve Dağılımı (Klor Dozu = 6 mg/l, pH = 7.34, TOK = 2.2 mg/l).

6.3 THM Oluşumunun Modellenmesi

Şebekede ve ham suda THM oluşumunun modellenmesi çalışmalarında lineer regresyon analiz yöntemi uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

6.3.1 Şebeke suyunda THM oluşumunun modellenmesi

Çalışma boyunca istatistiksel veri oluşturmak amacıyla İzmit içme suyu şebekesinde belirlenen 8 noktadan 64 adet numune Şubat 2004 - Mayıs 2005 tarihleri arasında toplanmış ve THM seviyeleri ölçülmüştür. Şebeke suyu ve ham suya ait kalite parametrelerinin özeti materyal metot kısmında Tablo 5.2’de verilmiştir. Bu tabloya göre, ham su kaynağının TOK konsantrasyonu 2,1 ile 2,5 mg/l arasında değişmektedir. Numune alma noktalarının artıma tesisine olan uzaklıkları 3 ila 64 km arasında değişmektedir. Numune alma noktalarında ölçülen bakiye klor 0,1-0,6 mg/l aralığındadır. Analizler sırasında şebekede tespit edilen en düşük sıcaklık 10 °C, en yüksek sıcaklık ise 22 °C’dir.

Tablo 6.5 Model Değişkenlerine Ait İstatistiksel Veri Tablosu

	Mesafe	Klor	Sıcaklık	TOK	THM
Ortalama	26.44	0.32	16.9	2.30	8.92
Standart Sapma	21.81	0.14	3.68	0.12	2.95
Minimum	3	0.1	10	2.10	4.59
Maksimum	64	0.6	22	2.40	15.03

THM bağımlı değişken, mesafe, bakiye klor, sıcaklık ve TOK değerleri bağımsız değişken olarak seçilerek çoklu regresyona tabi tutulduğunda şebekede THM oluşumunu veren eşitlik aşağıdaki gibi olmuştur.

$$THM = -13,886 + 0,078 * Mesafe + 0,203 * Klor + 0,471 * Sıcaklık + 5,441 * TOK$$

Modelin R^2 değeri = 0.958

Modelin geçerli olduğu değişkenlere ait aralık Tablo 5.2’de verilmiştir.

Tablo 6.6 Modele Ait İstatistiksel Veriler

	F	R²	α
Model 1	153.150	0.958	0.000

Tablo 6.7 Katsayılara Ait İstatistiksel Veriler

Model		Katsayılar		Standart Katsayılar	t	α
		B	Std. Hata	Beta		
1	Sabit	-13.886	4.000		-3.472	0.002
2	Mesafe	0.078	0.006	0.578	12.832	0.000
3	Bakiye Klor	0.203	0.083	0.124	2.456	0.021
4	Sıcaklık	0.471	0.082	0.587	5.729	0.000
5	TOK	5.441	2.260	0.230	2.407	0.023

Modelde kullanılan veriler arası korelasyona ait Pearson korelasyon matrisi aşağıdaki Tablo 6.8’de verilmiştir.

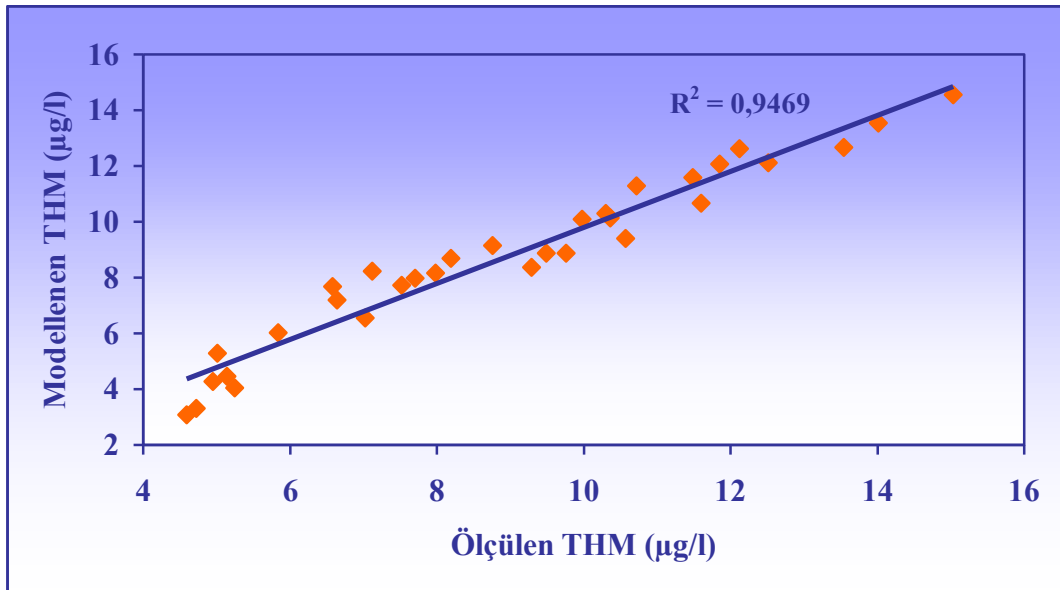
Tablo 6.8 Veriler Arası Pearson Korelasyon Matrisi

	Mesafe	Bakiye Klor	Sıcaklık	THM	TOK
Mesafe	1.000				
Klor	-0.821	1.000			
Sıcaklık	0.164	-0.552	1.000		
THM	0.618	-0.838	0.832	1.000	
TOK	0.000	-0.468	0.889	0.724	1.000

Matristen anlaşıldığı üzere şebekede THM oluşumuna en çok etki eden faktör $r = 0.889$ ile sıcaklık olmaktadır. Ardından ham suyun TOK konsantrasyonunu ve mesafe gelmektedir. THM'in bakiye klor miktarından önemli ölçüde ($r = -0,838$) fakat ters yönde etkilendiği görülmektedir.

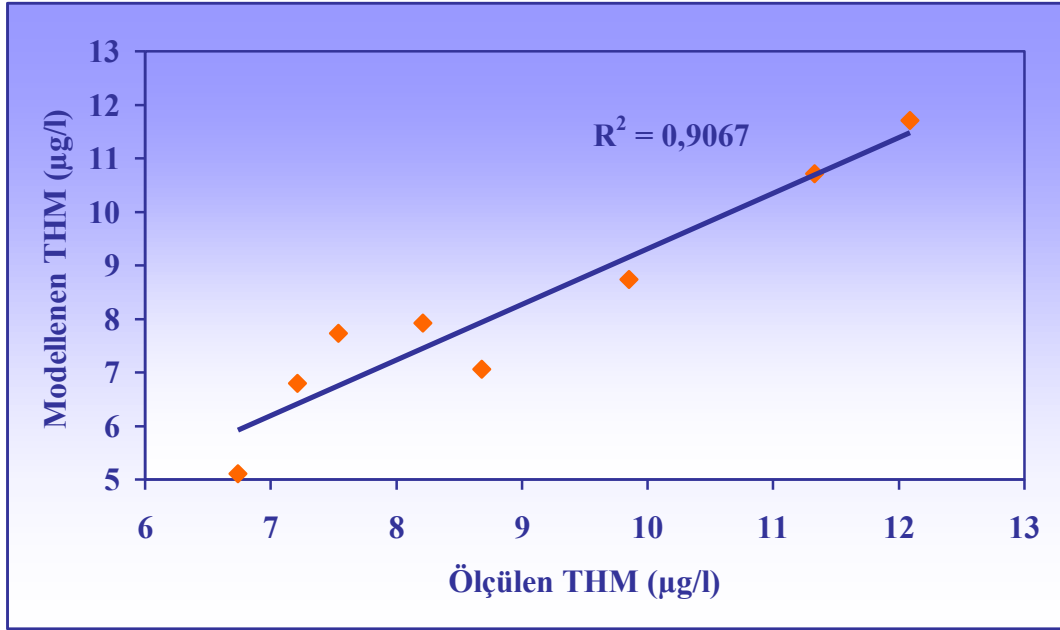
Şebekede ölçülen gerçek THM değerleri ile değişkenleri formülde yerine koymak sureti ile hesaplanan tahmini THM değerlerine ait model Şekil 6.13'te verilmiştir. Bu grafikte doğrunun dışında kalan noktalar tahmin edilen değerden sapmaları ifade etmektedir. Bu doğrunun R^2 değeri = 0.9469'dur.

Modelin doğrulamasını yapmak amacıyla, modelleme çalışmasından tamamen bağımsız olan 21.05.2004 ölçümlerine ait, bakiye klor, TOK, sıcaklık, mesafe değerleri formülde yerine konmuş ve tahmini THM değeri hesaplanmıştır. Tahmini THM ile ölçülen THM arasındaki ilişki Şekil 6.14'te gösterilmiştir. Doğrunun R^2 değeri = 0.9'dur. Buda modelleme için kullanılan örnek grubunun dışındaki bir ölçüm sonucunun dahi başarıyla hesaplanabildiğinin bir göstergesidir.



Şekil 6.13 Modellenen THM ile Ölçülen THM Arasındaki İlişki

Modelin doğrulanması amacıyla modelin geliştirilmesinde kullanılmayan 21.05.04 ölçümüne ait değerler denklemde yerine konarak aşağıdaki grafik elde edilmiştir.



Şekil 6.14 Modelin Doğrulama Grafiği

6.3.2 Ham suda THM oluşumunun modellenmesi

Ham suda gerçekleştirilen 3 set deney grubuna ait verilerin SPSS programında analize tabi tutulması sonucunda aşağıda verilen 3 adet model oluşturulmuştur. Bu çalışmada aynı ham su örneği kullanıldığı için TOK değeri sabit olup modellere bir değişken olarak dahil edilmemiştir (Nikolaou, Golfinopoulos ve ark., 2003).

6.3.2.1 Model 1

Klor ve reaksiyon süresinin değişken olarak seçildiği durumda THM oluşumu ile ilgili olarak istatistiksel analizler gerçekleştirilmiştir. Analizler sırasında ham suya uygulanan en düşük klor dozu 5, en yüksek klor dozu 10 mg/l'dir. Her bir klor dozuna ait bekletme sürelerinin minimum değeri 6, maksimum değeri 168 saattir (Tablo 6.9). Bu deney grubunda ölçülen en düşük THM konsantrasyonu değeri minimum 18,44 maksimumu 109,28 µg/l olarak bulunmuştur.

Tablo 6.9 Model 1'e Ait İstatistiksel Veriler

	Klor (Cl ₂ ,mg/l)	Zaman(T,saat)	THM(µg/l)
Ortalama	35.00	70.80	44.65
Standart Sapma	35.35	57.76	26.96
Minimum	5.00	6.00	18.44
Maksimum	100.00	168.00	109.28

Klor dozu ve reaksiyon süresi bağımsız değişken, THM bağımlı değişken olarak atanıp verilere çoklu regresyon uygulandığında aşağıda verilen model elde edilmiştir.

$$\text{THM} = 7,511 + 0,188 (\text{Cl}_2) + 0,431(\text{T})$$

Ham suyun TOK değeri 2,5 mg/l, pH'ı 7.92'dir. Bu model için hesaplanan R^2 değeri 0,947'dir.

Modele ait diğer istatistiksel sonuçlar Tablo 6.10 ve 6.11'de verilmiştir.

Tablo 6.10 Model 1 İstatistiksel Sonuçlar

	F	R²	α
Model 1	118.508	0.947	0.000

Tablo 6.11 Katsayılara Ait İstatistiksel Veriler

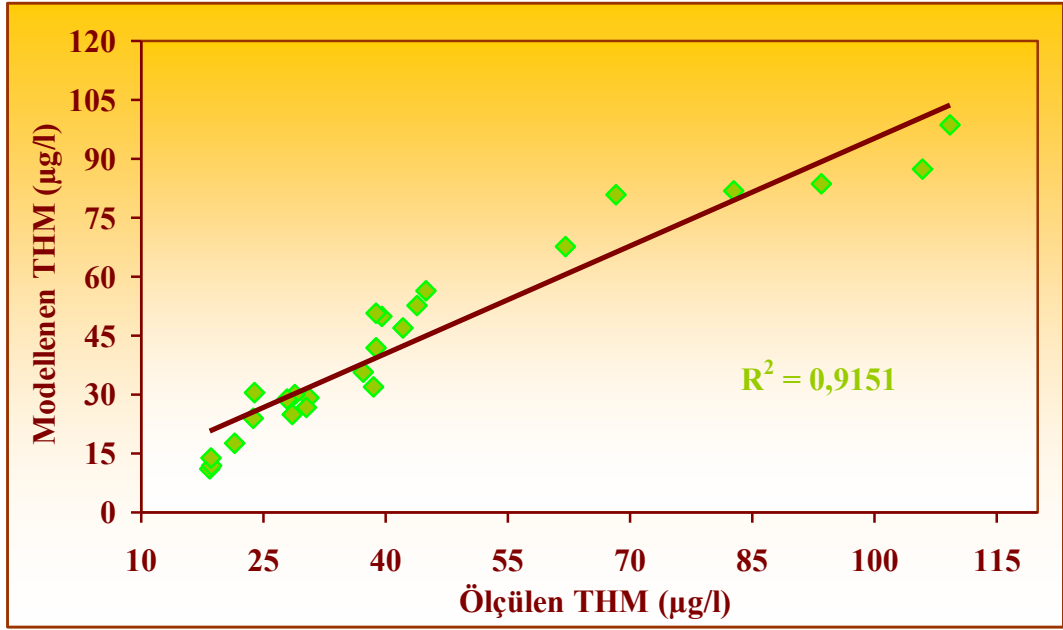
Model		Katsayılar		Standart Katsayılar	t	α
		B	Std. Hata	Beta		
1	Sabit	7.511	3.109	0.00	2.416	0.024
2	Klor	0.188	0.047	0.247	3.976	0.001
3	Zaman	0.431	0.029	0.924	14.873	0.000

Modelde kullanılan veriler arası korelasyona ait Pearson korelasyon matrisi aşağıdaki Tablo 6.12'de verilmiştir.

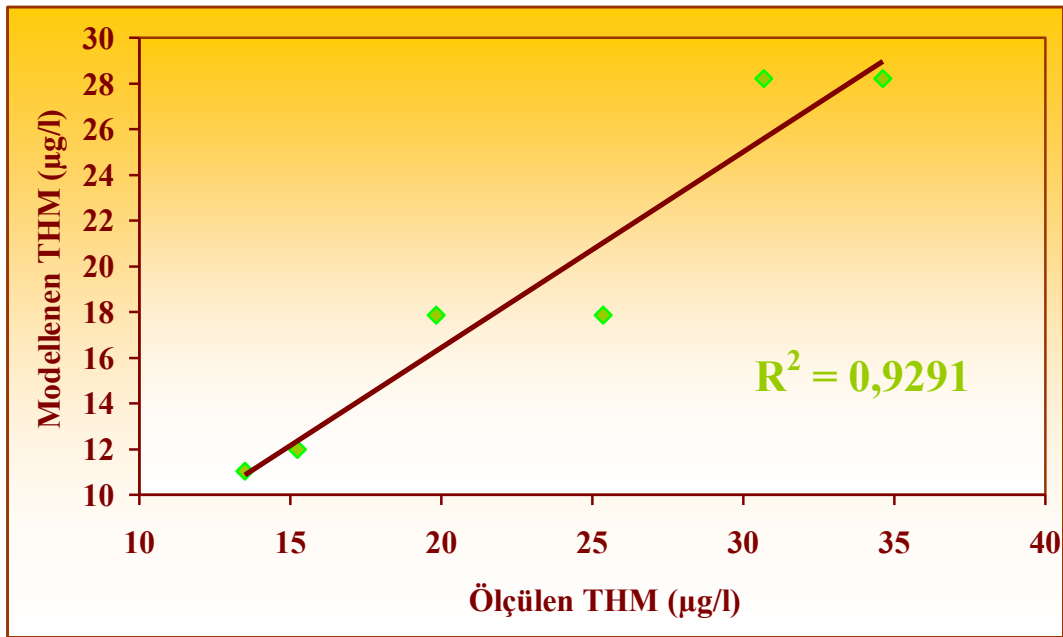
Tablo 6.12 Veriler Arası Pearson Korelasyon Matrisi

	Klor	Zaman	THM
Klor	1		
Zaman	0,000	1	
THM	0,247	0,924	1

25 numuneye ait gerçek THM değeri ve bu numunelerin değişkenlerinin elde edilen eşitliğe yerleştirilmesi ile hesaplanan tahmini THM değerinin bir grafikte gösterilmesi ile gerçek ve ölçülen değerler arasındaki uyum ortaya konmuştur (Şekil 6.15). Modelin doğrulamasını yapmak amacıyla 6 adet numune kontrol amacıyla kullanılmıştır. Bu numunelerin ölçülen ve tahmin edilen değerleri arasındaki ilişki Şekil 6.16'da verilmiştir. Noktaların doğruya yakınlığı modelin gerçeğe olan yakınlığını ifade etmektedir.



Şekil 6.15 Model 1 Grafiği



Şekil 6.16 Model 1 Doğrulama Grafiği

6.3.2.2 Model 2

Klor dozu pH ve reaksiyon süresinin bağımsız değişken, THM oluşumunun bağımlı değişken olarak seçildiği durumda ham su için ikinci bir model oluşturulmuştur. Modelde kullanılan değişkenlere ait istatistiksel bilgiler Tablo 6.13'te verilmiştir.

Tablo 6.13 Model 2'ye Ait İstatistiksel Veriler

	Klor(Cl₂,mg/l)	pH	Zaman(T,saat)	THM(µg/l)
Ortalama	52.50	6.00	68.40	39.37
Standart Sapma	47.98	0.71	58.83	23.59
Minimum	5.00	5.00	6.00	7.67
Maksimum	100.00	7.00	168.00	111.23

THM oluşumu ve değişkenler arasındaki ilişkinin matematiksel ifadesi aşağıdaki gibi olmaktadır:

$$THM = -106,528 + 0,193(Cl_2) + 19.836(pH) + 0,245(T)$$

Ham suyun TOK değeri 2,35 mg/l'dir. Bu modelin R² değeri 0,942'dir.

Modele ait istatistiksel sonuçlar Tablo 6.14 ve 6.15'te verilmiştir.

Tablo 6.14 Model 2 İstatistiksel Sonuçlar

	F	R²	α
Model 2	121.163	0.942	.000

Tablo 6.15 Katsayılara Ait İstatistiksel Veriler

Model		Katsayılar		Standart Katsayılar	t	α
		B	Std. Hata	Beta		
1	Sabit	-106.52	10.03		-10.61	0.00
2	Klor	0.19	0.02	0.39	7.95	0.00
3	pH	19.83	1.63	0.60	12.15	0.00
4	Zaman	0.24	0.02	0.61	12.34	0.00

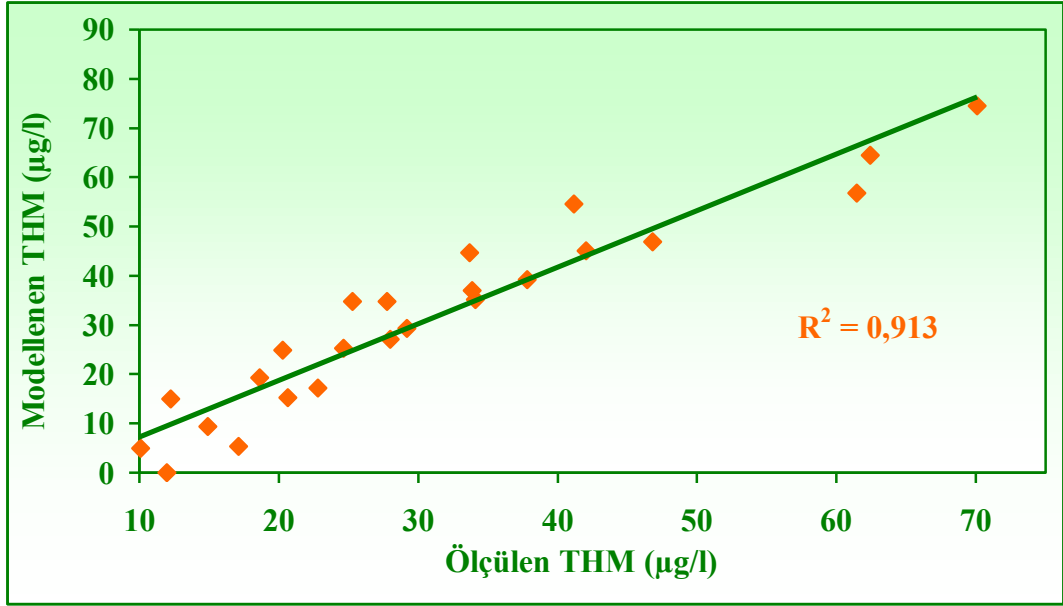
Modelde kullanılan veriler arası korelasyona ait Pearson korelasyon matrisi aşağıdaki Tablo 6.16'de verilmiştir.

Tablo 6.16 Veriler Arası Pearson Korelasyon Matrisi

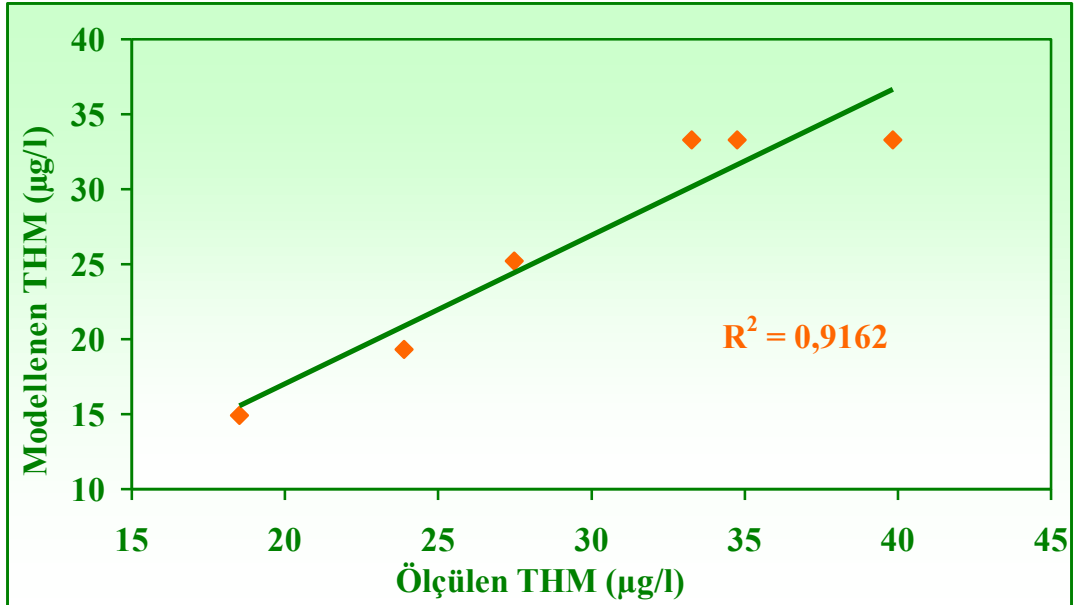
	Klor	pH	Zaman	THM
Klor	1			
pH	0,000	1		
Zaman	0,000	0,000	1	
THM	0,393	0,601	0,610	1

Modele ait grafik Şekil 6.17'dir. Modelin doğrulamasını yapmak amacıyla 6 adet numune kontrol amacıyla kullanılmıştır. Bu numunelerin ölçülen ve tahmin edilen

değerleri arasındaki ilişki Şekil 6.18’de verilmiştir. Tahmin edilen ve ölçülen değerler arasındaki ilişki aşağıdaki grafikte gösterilmiştir.



Şekil 6.17 Model 2 Grafiği



Şekil 6.18 Model 2 Doğrulama Grafiği

6.3.2.3 Model 3

Ham su için kurulan son model değişen Br^- ve zamana karşılık THM oluşumunun tahminini sağlamayı amaçlamaktadır. Suya Br^- ilavesinden önce 6 mg/l Cl_2 dozlanmıştır. Modelin bağımsız değişkenleri olan Br^- dozu ve zaman için değişim

aralıkları sırasıyla, 0,5-10 mg/l ile 6-96 saat olarak seçilmiştir. Buna karşılık bağımlı değişken olan THM'in aldığı değerler ve model ile ilgili diğer istatistiksel veriler aşağıdaki Tablo 6.17'de özetlenmiştir.

Tablo 6.17 Model 3'e Ait İstatistiksel Veriler

	Br⁻(mg/l)	Zaman(T,saat)	THM(µg/l)
Ortalama	3.50	43.50	62.57
Standart Sapma	3.55	34.65	27.13
Minimum	0.50	6.00	33.13
Maksimum	10.00	96.00	121.51

THM oluşumu ve değişkenler arasındaki ilişkinin matematiksel ifadesi aşağıdaki gibi olmaktadır:

KBr dozu ve reaksiyon süresinin değişken olarak ele alındığı durumda ortaya çıkan model şöyle olmaktadır;

$$THM = 23.472 + 2,365 (Br^-) + 0.709 (T)$$

Ham suyun TOK değeri 2,2 mg/l, pH'ı 7.34'dür. Bu modelin R² değeri 0,915'dir.

Modele ait istatistiksel sonuçlar Tablo 6.18 ve 6.19'da verilmiştir.

Tablo 6.18 Model 3 İstatistiksel Sonuçlar

	F	R²	α
Model 3	0.956	0.915	8.37077

Tablo 6.19 Katsayılara Ait İstatistiksel Veriler

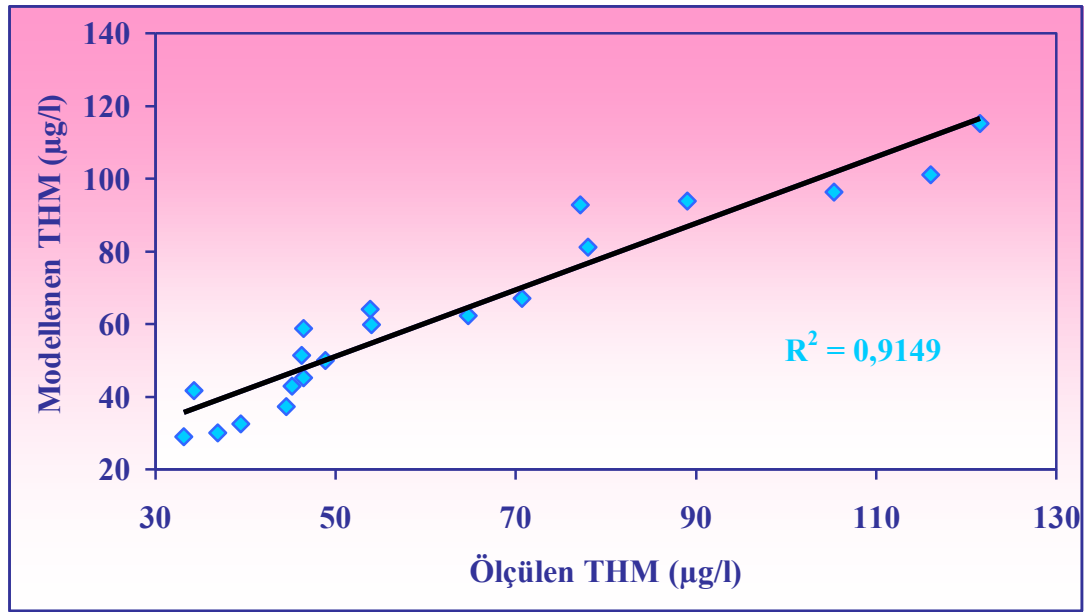
Model		Katsayılar		Standart Katsayılar	t	α
		B	Std. Hata	Beta		
1	Sabit	23.47	3.59	0.00	6.53	0.00
2	KBr	2.36	0.54	0.31	4.37	0.00
3	Zaman	0.70	0.05	0.90	12.78	0.00

Modelde kullanılan veriler arası korelasyona ait Pearson korelasyon matrisi aşağıdaki Tablo 6.20'de verilmiştir.

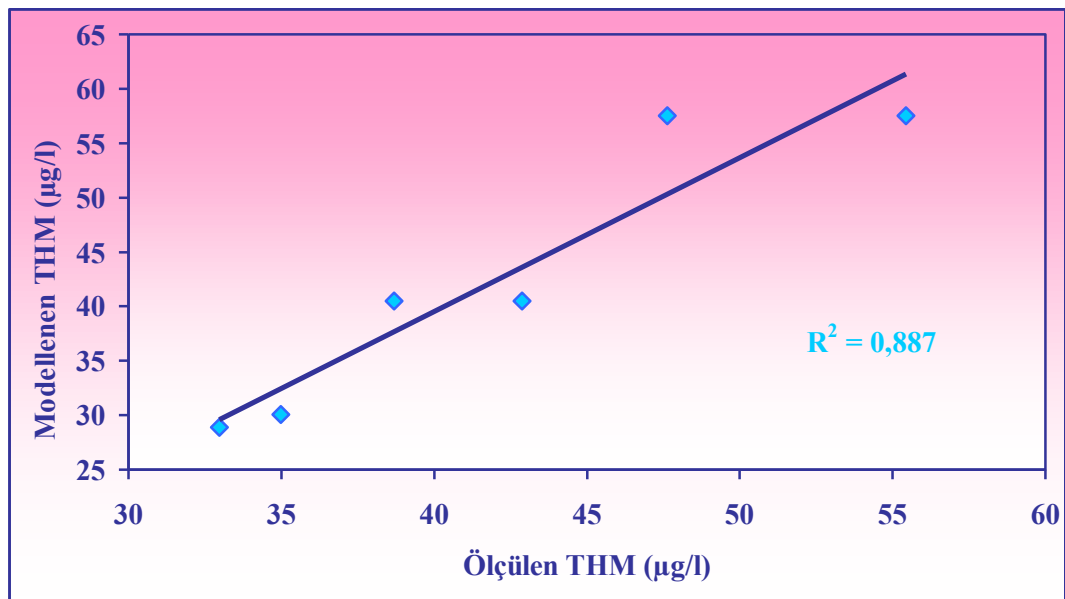
Tablo 6.20 Veriler Arası Pearson Korelasyon Matrisi

	KBr	Zaman	THM
KBr	1		
Zaman	0,000	1	
THM	0,310	0,905	1

Modele ait grafik Şekil 6.19'dur. Modelin doğrulamasını yapmak amacıyla 6 adet numune kontrol amacıyla kullanılmıştır. Bu numunelerin ölçülen ve tahmin edilen değerleri arasındaki ilişki Şekil 6.20'de verilmiştir. Tahmin edilen ve ölçülen değerler arasındaki ilişki aşağıdaki grafikte gösterilmiştir.



Şekil 6.19 Model 3 Grafiği



Şekil 6.20 Model 3 Doğrulama Grafiği

7 SONUÇ

Bu çalışma İzmit içme suyu dağıtım şebekesinde ve Yuvacık barajı ham suyunda klorlama sonucu oluşan THM miktarının istatistiksel olarak modellenmesi amacıyla gerçekleştirilmiştir. Modelin geliştirilmesi amacıyla; literatürden edinilen bilgilerin ışığında THM oluşumuna etki ettiği bilinen klor dozu, reaksiyon süresi, pH, Br konsantrasyonu ve ham suyun TOK değerinin etki seviyeleri incelenmiştir.

Sonuç olarak ham suyun TOK değerinin düşük olması sebebiyle, şebeke suyunda THM oluşumunun da çok düşük olduğu ve USEPA tarafından getirilen standartlar ile karşılaştırıldığında, ortalama THM oluşumunun 9,69 µg/l'lik seviyesi ile maksimum kirletici seviyesi (MCL) olarak belirlenen 80 µg/l'nin çok altında kaldığı görülmüştür. Öte yandan THM ölçüm sonuçları Avrupa Birliği İçme Suyu Direktifleri'nde belirtilen 100 µg/l'lik limitin de oldukça altında kalmaktadır.

Bunun yanı sıra ham suda hiçbir arıtma yapılmaksızın klorlama sonucu THM oluşumunu en yüksek oranda etkileyen faktörün reaksiyon süresi olduğu, bu parametre ile THM arasında $r = 0.610 - 0.924$ aralığında değişen doğrusal korelasyon olduğu görülmüştür. Ayrıca pH'ın da THM ile korelasyon verdiği ortaya konmuştur ($r = 0.610$). Bu iki parametrenin kontrolü THM oluşumunun da kontrolünü sağlayacaktır. Fakat suyun klor ile reaksiyon verme süresi şebeke için su kullanım kapasitesine bağlı olduğundan bu parametrenin kontrolü için bir önlem geliştirmek çok zordur. Bu bilgidен yola çıkarak THM'lerin azaltılmasında pH kontrolünün önemli yere sahip olacağı söylenebilir. THM türlerinin dağılımına bakıldığında bromlu türlerin ihmal edilebilecek kadar düşük seviyede olduğu, ekstra bromür ilavesi yok ise her zaman baskın türün kloroform şeklinde ortaya çıktığı görülmüştür. Dolayısı ile bu su kaynağı için kontrol mekanizmaları kloroform üzerinde yoğunlaşmalıdır, ancak bromür girişimi durumunda bromlu türlerin yüksek seviyede oluşabileceğı unutulmamalıdır.

Şebekede THM oluşumu daha öncede belirtildiği üzere çok düşük seviyededir. Modelin çıkartılmasında bileşen olarak yer alan mesafe bir anlamda reaksiyon süresini ifade etmektedir. Ham suyun TOK konsantrasyonunun çok düşük bir aralıkta değişiyor olması nedeniyle numunenin alındığı noktada ham suyun TOK konsantrasyonunun numune alma süresince aynı olduğu ayrıca şebekede herhangi bir organik madde girişinin olmadığı kabul edilmiştir. Şebekede ilave bir kirlilik girişimi olmadığı bakiye klor ölçümlerindeki düzenli azalış ve THM konsantrasyonlarındaki orantılı artıştan da anlaşılmaktadır (Bknz. Şekil 6.4).

Bakiye klor şebekede THM oluşumunu en yüksek seviyede etkileyen parametre olarak karşımıza çıkmaktadır ($r = -0.838$). Bakiye kloru $r = 0.832$ ile sıcaklık izlemektedir. Analizler sırasında bakiye klor 0.1-0.6 mg/l arasında değişim göstermiş buna karşılık oluşan THM bakiye klorun en düşük olduğu durumda 4.06 µg/l en yüksek olduğu durumda 15.03 µg/l olmuştur. Analizler sırasında ham suyun TOK değeri 2.1-2.5 mg/l aralığında seyretmiştir. TOK' un ve sıcaklığın düşük olarak seyrettiği kış aylarına ait ölçümlerde THM oluşumu minimum değerlerde seyretmiştir (4.59 mg/l). Yaz aylarında artan TOK konsantrasyonu, klor dozu ve sıcaklığı bağlı olarak THM yüksek seviyelerde seyretmiş kışın ise THM oluşumu düşmüştür. Bunun nedeni dezenfeksiyonun etkinliğini sağlayabilmek amacıyla yaz aylarında organik madde muhtevasının artması, sıcaklığın yükselmesi ve arıtma tesislerinde etkin dezenfeksiyon için bu dönemlerde suya daha fazla klor ilave edilmesidir. Buradan yola çıkarak şebekede şu an için acil bir önlem almaya gerek olmadığı ancak bu parametrelerin ileriye dönük olarak izlenmesi gerektiği söylenebilir.

Yukarıda bahsi geçen parametrelerin etki seviyelerinin istatistiksel analizi yoluyla, THM analizi yapmaksızın, şebekede THM seviyesini belirlenmesi amacıyla bir model geliştirilmiştir. Modelde, şebekede THM oluşumuna ait R^2 değeri 0,958 olarak bulunduğundan modelin güvenilir olmasının yanı sıra en önemli özelliğinin düşük TOK konsantrasyonuna sahip bir su örneği için çıkartılmış olmasıdır. Arıtma tesisinden su numunesinin alınamamış olması nedeniyle, literatürde de (Abdullah, Yew ve ark., 2003) bu şekilde çıkartılan modellerde ham suyun TOK konsantrasyonunun kullanılmasından yola çıkılarak modelde doğrudan ham suyun TOK değeri kullanılmıştır. Ayrıca arıtma tesislerinde TOK giderim veriminin sürekli

belirli seviyelerde kaldığı dikkate alındığında modelde ham suyun TOK konsantrasyonunun kullanılmasının kabul edilebilir olduğu sonucuna varılmıştır.

$$THM = -13,886 + 0,078 * \text{Mesafe} + 0,203 * \text{B.Klor} + 0,471 * \text{Sıcaklık} + 5,441 * \text{TOK}$$

Modelin çalışma aralıkları:

Mesafe :3-64 km (Arıtma tesisinden itibaren,numune alma noktasına olan uzaklık)

B.Klor: 0.1-0.6 mg/l (Numune alma noktasında ölçülen bakiye klor)

Sıcaklık: 10-22 °C(Numune alma noktasında ölçülen su sıcaklığı)

TOK: 2.1-2.4 mg/l (Arıtma tesisine girişte ölçülen TOK konsantrasyonu)

Ham suda yapılan analizler sonucu elde edilen 3 adet modelde klor dozu, reaksiyon süresi, pH ve Br⁻ dozuna bağlı olarak THM oluşumuna ait eşitlikler elde edilmiştir. Klor dozunun ve reaksiyon süresinin maksimum ve minimum değerleri uygulanarak oluşan THM'e ait modelin R² değeri 0.947 olarak bulunmuştur. Diğer iki modele ait R² değerleri sırasıyla 0.942 ve 0.915'tir.

$$\text{Model 1} \quad THM = 7,511 + 0,188 (Cl_2) + 0,431(T)$$

$$Cl_2 = 5-10-20-40-100 \text{ mg/l}$$

$$T = 6-36-48-96-168 \text{ saat}$$

$$TOK = 2.5 \text{ mg/l}, pH = 7.92$$

$$\text{Model 2} \quad THM = -106,528 + 0,193(Cl_2) + 19.836(pH) + 0,245(T)$$

$$Cl_2 = 5-100 \text{ mg/l}$$

$$T = 6-24-48-96-168 \text{ saat}$$

$$Ph = 5-5.5-6-6.5-7$$

$$TOK = 2.35 \text{ mg/l}$$

Model 3 $THM = 23.472 + 2,365 (Br^-) + 0.709 (T)$

$$Br^- = 0,5-1-2-4-10 \text{ mg/l}$$

$$T = 6-24-48-96-168 \text{ saat}$$

$$Cl_2 = 6 \text{ mg/l, TOK} = 2.2 \text{ mg/l, pH} = 7.34$$

Numunelerin hazırlanmasında kullanılan ham su her bir set grubu için ayrı fakat her sette kendi içinde aynıdır. Bu nedenle değişken olarak TOK parametresi modellere dahil edilmemiştir (Nikolaou, Golfinopoulos ve ark., 2003). Dolayısıyla çıkarılan modeller TOK konsantrasyonu 2,2 mg/l gibi düşük olan hamsu örnekleri için geçerlidir.

Bu modeller, suya ait özellikler ve işletme parametreleri kullanılarak, arıtma tesislerinin işletilmesi sırasında şebekede oluşabilecek THM miktarlarının tahmininde yardımcı olacaktır. Bu şekilde bulunacak sonuçlardan yola çıkılarak, arıtma tesisinde yapılacak değişikliklere karar verilebilir. Bu sayede tesisin optimum şartlarda çalıştırılabilmesi, yani maksimum dezenfeksiyon verimi, minimum THM oluşumu ile tesisin çalıştırılması mümkün olacaktır.

KAYNAKLAR

- Abdullah, P., Yew C.H.**, 2003. Formation, modeling and validation of trihalomethanes (THM) in Malaysian drinking water: a case study in the districts of Tampin, Negeri Sembilan and Sabak Bernam, Selangor, Malaysia Water Research **37**, 4637–4644
- Amy, G.L. and Chadik, P.A.**, 1983. Cationic polyelectrolytes as primary coagulants for removing trihalomethane precursors, Journal of the American Water Works Association, **75**, 527-531.
- APHA 1992**, Toxicity Part 8000 8-32-8-39 in: Standard methods for the examination of water and wastewater 18th ed., APHA, AWWA, WEF, ASTM, 19, Washington.
- Arora, H., Lechevallier, M.W. and Dixon, K.L.**, 1997. DBP occurrence survey, Journal of American Water Works Association, **89**, 60.
- AWWARF**, (1991). Disinfection by-products database and model project. American Water Works Association.
- Bellar, T.A., Kroner, R.C.**, 1974. The occurrence of organohalides in chlorinated drinking water, Journal of American Water Works Association, **23**, 1320.
- Black, B.D., Harrington, G.W.**, 1994. Impact of organic carbon removal on cancer risks posed by drinking water chlorination”, Proceedings of the Annual Conference AWWA, New York, June 19-23.
- Boyce, S.D. and Hornig, J.F.**, 1983. Reaction pathways of trihalomethane formation from the halogenation of dihydroxyaromatic model compounds for humic acid”, Environmental Science & Technology, **17**, 202
- Brezonik, P.L.**, 1994. “Chemical Kinetics And Process Dynamics in Aquatic Systems”, Lewis Publishers Inc., Florida.

- Cantor, K.P.**, 1997. Drinking water and cancer, *Cancer Causes Control*, **8**, 292-308.
- Carlson, R.M., Carlson, R.E., Kopperman H.L., et Caple R.**, 1975. Facile incorporation of chlorine into aromatic system during aqueous chlorination process, *Environmental Science & Technology*, **9**(5), 674
- Christman, R.F., Norwood D.L., Millington, D.S. and Johnson J. D.**, 1983. Oxidative degradation of aquatic humic material, *Advances in the identification and analysis of organic pollutants in water*, **2**, Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor.
- Cortruvo, G.A.**, 1981. THM's in drinking water, *Env. Scn. And Thec.*, **15**, 268.
- de Leer, E. W. B., Damste, J. S. S., Erkelens, C., and de Galan, L.**, 1985. Identification of intermediates leading to chloroform and C-4 diacids in the chlorination of humic acid, *Environmental Science & Technology*, **19** (6), 512.
- Gang, D.**, 2001. Modeling of THM and HAA formation in Missouri waters upon chlorination, PhD Thesis, University of Missouri, Columbia.
- Harrington, G.W, Cowdhury Z.K.**, 1992. Developing and computer model to simulate DBP formation during water treatment, *Journal of American Water Works Association*, **84**, 78.
- Ivana, I.T., Bozo, B., Zagorka, T., Elvira, K.**, 1999. The effect of different drinking water treatment processes on the rate of chloroform formation in the reactions of natural organic matter with hypochlorite", *Water Research*, **33**, 3715.
- Johnson, J.D., Jensen, J. N.**, 1986. THM and TOX formation: routes, rates and precursors, *Journal of The American Water Works Association*, **78**(4), 156.
- Kavanaugh, M.C., Trusell, A.R., Cromer, 1., Trussell, R.R.**, 1980. An empirical kinetic model for trihalomethane formation; application to meet the proposed THM standard", *Journal of the American Water Works Association*, **72**, 578.
- Korshin, G.V., Li, C.**, 1997. "The Decrease of UV Adsorbance as Indicator of TOX Formation", *Water Research*, **31**, 946.

- Krasner, S.W., McGuire, M.J., Jacangelo, J.G., Patania, N.L., Reagen, K.M.,** 1989. The occurrence of disinfection by-products in US drinking water, *Journal of American Water Works Association*, **81**, 41.
- Krasner, S.W., Schlimenti, M.J., Chinn, R., Chowdhury, Z.K., Owen, D.M.,** 1996. The impact of TOC and bromide on chlorination by-product formation, *Disinfection by Products in Water Treatment*, 59, Edited by Minear, R. A. and Amy, G. L., CRC Lewis Publishers, Boca Raton, FL. 379.
- Lange, A.L. and Kawczynski, E.** (1978). Experiences at Contra Costa County water district, *Water Treatment Forum of AWWA, California, Nevada*, April.
- Langvik, V., Halmbom, B.,** 1994. Formation of mutagenic organic by-products and AOX by chlorination of fractions of humic water, *Water Research*, **28**, 553.
- Larson, R.L., Weber, E.J.,** 1994. *Reaction mechanisms in environmental organic chemistry*, Lewis Publishers, Inc.
- Li, H.,** 2001. Formation of chlorinated by-products in municipal drinking water. MSc Thesis, University of Laval, Quebec.
- Lyn, T.L., Taylor, J.S.,** 1993. Modeling compliance of chlorine residual and disinfection by-products, *Proceeding of American Water Works Association Water Quality Technology Conference*, Miami, FL.
- Miller, J.W., Uden, P.C.,** 1983. Characterization of nonvolatile aqueous chlorination products of humic substances", *Environmental Science & Technology*, **17**, 150.
- Najm, I., Trussell, R.R.,** 2001. NDMA Formation in water and wastewater, *Journal of AWWA*, **93**, 2-92.
- Nieminski, E.C., Chaudhuri, S., Lamoreaux, T.,** 1993. The Occurrence of DBPs in Utah Drinking Waters. *Journal of the American Water Works Association*, **85(9)**, 98.
- Nikolaou, A.D. and Golfinopoulos, S.K.,** 2003. Modeling the formation of chlorination by-products in river waters with different quality, *Chemosphere*, **55**, 409–420.

- Noak, M.G., Doer, R.L.**, 1978. Reactions of chlorine, chlorinedioxide and mixtures thereof with humic acid, *Water Chlorination Environmental Impact And Healt Effects*, **2**, 49.
- Oliver, B.G. and Lawence, J.**, 1979. Haloforms in drinking water: a study of precursors and precursor removal, *Journal of the American Water Works Association*, **71(3)**, 161–3.
- Oliver, B.G., Thurman, E.M.**, 1983. The contribution of humic substances to the acidity of colored natural waters, *Cosmochimica Acta*, **47**, 2031.
- Oxenford, J.**, 1996. Disinfection by-products: Current practices and future Direction in disinfection by products in water treatment, *Disinfection By-Products in Water Treatment*. 3, edited by Minear, R. A. and Amy, G.L. CRC Lewis publishers.
- Plummer, J.D. and Edzwald, J.K.**, 1998. Effect of ozone on disinfection by-product formation of algae, *Water Science & Technology*, **9(5)**, 674
- Pontius, F.W.**, 1995. An update of the federal drinking water regs., *Journal American Water Works Association*, **87**, 48.
- Pourmoghaddas, H., Stevens, A.A., Kinman, R.N., Dressman, R.C., Moore, L.A., Ireland, J.C.**, 1993. Effect of bromide ion on formation of HAA's during chlorination, *Journal of the American Water Works Association*, **85(1)**, 82.
- Randtke, S.G., Hoehen, R.C., Knocke, W.R.**, 1994. A comprehensive assesment of DBP precursor removal by enhanced softening and coagulation", *Proceeding of AWWA Conferance*, June 19-23, New York.
- Rathbun, R.E.**, 1996. Regression equations for disinfection by-products for the Mississippi, Ohio and. Missouri Rivers, *Sci. Total Env.*, **191**, 235–244
- Rathbun, R.E.**, 1997. Effects of reaction time on the formation of disinfection by-products" *Chemosphere*, **34**, 2699.
- Reckhow, D.A.**, 1985. Mechanisms of organic halide formation during fluvic acid chlorination, chemistry, *Environmental Impact and Healt Effects*, **5**, 1229-1230.

- Reckhow, D.A., Singer, P.C., and Malcolm, R.L.,** 1990. Chlorination of Humic Materials: Byproduct Formation and Chemical Interpretations, *Environmental Science & Technology*, **24(11)**, 1655.
- Rodriguez, M.J., Sérodes, J. and Morin, M.,** 2000. Estimation of water utility compliance with trihalomethane regulations using a modelling approach, *Journal of Water Aqua*, **49 (2)**, 57-73.
- Rodriguez, M.J. and Sérodes, J.B.,** 2001. Spatial and temporal evolution of trihalomethanes in three water distribution systems. *Water Research* 35: 1572–1586.
- Rook, J.J,** 1974. Formation of haloforms during chlorination of natural waters, *Water Threatment Exam*, **23**, 234-243.
- Rook, J.J.,** 1977. Chlorination reactions of fulvic acids in natural waters, *Environmental Science & Technology*, **11(5)**, 478–482.
- Semmens, M.J., Stables, A.B.,** 1986. “The Nature of Organics Removed During Treathment of Missisipi River Water”, *Journal of American Water Works Association*, **72**, 476.
- Shorney, H.L.,** 1998. Disinfection by-product precursor removal by enhanced softening and coagulation, Ph.D. Dissertation, University of Kansas.
- Singer, P.C., Harrington, G.W., Cowman, G.A., Smith, M.E., Schecter, D.S. and Harrington, L.J.,**1994. Impacts of Ozonation on the Formation of Chlorination and Chloramination By-Products, *Proceedings of the Annual Conference of the AWWA*, June 19-23, New York.
- Singer, PC, Obolensky, A, Greiner, A.,** 1995. DBPs in chlorinated North Carolina drinking waters, *Journal of AWWA*, **87(10)**,83-92.
- Sinha, S.,**1999. Coagulatibility of NOM and its effects on formation of chlorination DBP’s, PhD Dissertation, University of Colorado, Boulder, CO.
- Stevens, A.A., Slocum, C.J., Seeger, D.R. and Robeck, G.G.,** 1976. Chlorination of organics in drinking water, *Journal of the American Water Works Association*, **68**, 615.
- Stevens, A.A., Moore, L.A., Miltner, R.J.,** 1989. Formation and control of non-trihalomethane disinfection by-products. *Journal of the American Water Works Association*, **81(8)**, 54-60.

- Summers, R.S. Hooper, S.M., Shukairy, H.M., Solarik, G. and Owen, D., 1996.** Assessing DBP yield: uniform formation conditions, *Journal of the American Water Works Association*, **80(6)**, 80.
- Thames Water**, 2004. <http://thameswater.com/icmesuyuaritma/yuvacicbaraji>.
- Toroz, İ., Uyak, V., 2004.** Seasonal variations of trihalometahanes in water distribution networks of Istanbul, *Desalination*, **176**, 127-141.
- Trussel, R.R. and Umphres, R.L., 1978.** The formation of Trihalomethanes, *Journal of the American Water Works Association*, **37(2)**, 49.
- Trussel, R.R., 1991.** Control strategy 1: Alternative oxidants and disinfectants, proceedings of the Annual Conference of American Water Works Association, Philadelphia, PA, June 23-27
- Urano K., Wada, H. and Takemasa, T., 1983.** Empirical rate equation for THM formation with chlorination of humic substances in water, *Water Research*, **17**, 1797.
- Van Hoof, F., 1992.** Identifying and characterizing effects of disinfection by products” In *Disinfection Alternatives For Safe Drinking Water*, Bryant, E.A., Fulton G.P., Budd G.C., van Reinhold Nostrand, New York, NY.
- Yeh, H., Huang, W., 1994.** The reaction between chlorine and various organic fractions extraction from source water, *Proceedings of The Water Quality Technology Conference, AWWA*, November 6-10.
- Young, J.S. and Singer, P.C., 1979.** Chloroform Formation in Public Water Supplies: A Case Study, *Journal of American Water Works Association*, **71(2)**, 87.
- Zou, H., Yang, S., Xu, O., 1997.** Formulation of POX and NPOX with chlorination of fulvic acids in water: empirical models”, *Water Research* **31**, 1536.

EKLER

EK-1: İzmit İçme Suyu Dağıtım Şebekesine Ait Harita

EK-2: Şebeke Ölçüm Sonuçları

EK-3: Deney Setlerine Ait Sonuçlar ve Grafikler

EK-2: Şebeke Ölçüm Sonuçları

Tablo EK 2.1 23.02.2004 Tarihli Numunelerin Ölçüm Sonuçları

Numune Alınan Yer	CFM (µg/l)	BDCM (µg/l)	DBCM (µg/l)	BFM (µg/l)	Bakiye Klor (mg/l)	Sıcaklık (°C)	THM (µg/l)
Kullar	4,06	0,53			0.6	11.00	4,59
İzmit Giriş	4,11	0,61			0.6	11.00	4,72
İzmit Mrk	4,26	0,69			0.5	12.00	4,95
İzmit Çıkış	4,42	0,72			0.5	12.00	5,14
Derince	4,42	0,83			0.4	10.00	5,25
Kirazlıyalı	4,06	0,95			0.3	11.00	5,01
Gebze	5,42	1,16			0.2	12.00	6,58
Şekerpınar	5,87	1,25			0.2	12.00	7,12

Tablo EK 2.2 27.02.2004 Tarihli Numunelerin Ölçüm Sonuçları

Numune Alınan Yer	CFM (µg/l)	BDCM (µg/l)	DBCM (µg/l)	BFM (µg/l)	Bakiye Klor (mg/l)
Kullar	5,12	1,3			6,42
İzmit Giriş	5,67	1,35			7,02
İzmit Mrk	6,48	1,39			7,88
İzmit Çıkış	7,16	1,4			8,56
Derince	7,39	1,45			8,84
Kirazlıyalı	8,25	1,57			9,82
Gebze	9,17	1,69			10,86
Şekerpınar	11,45	2,07			13,52

Tablo EK 2.3 23.04.2004 Tarihli Numunelerin Ölçüm Sonuçları

Numune Alınan Yer	CFM (µg/l)	BDCM (µg/l)	DBCM (µg/l)	BFM (µg/l)	Bakiye Klor (mg/l)	Sıcaklık (°C)	THM (µg/l)
Kullar	4,95	0,90			0.5	15	5,84
İzmit Giriş	5,54	1,09			0.5	17	6,64
İzmit Mrk	6,77	1,21			0.4	18	7,98
İzmit Çıkış	7,9	1,39			0.4	18	9,29
Derince	8	1,48			0.3	18	9,49
Kirazlıyalı	8,83	1,53			0.3	19	10,36
Gebze	9,80	1,69			0.2	18	11,49
Şekerpınar	10,22	1,90			0.2	19	12,12

Tablo EK 2.4 21.05.04 Tarihli Numunelerin Ölçüm Sonuçları

NUMUNE ALINAN YER	CFM (µg/l)	BDCM (µg/l)	DBCM (µg/l)	BFM (µg/l)	Bakiye Klor (mg/l)	Sıcaklık (°C)	THM (µg/l)
Kullar	4.17	1.7			0,6	13	5.87
izmit Giriş	5.36	1.85			0,8	16	7.21
İzmit Mrk	5.6	1.94			0,6	17	7.54
İzmit Çıkış	6.14	2.07			0,6	17	8.21
Derince	6.50	2.18			0,6	14	8.68
Kirazlıyalı	7.45	2.52			0,4	16	9.97
Gebze	8.57	2.76			0,5	16	11.33
Şekerpınar	9.16	2.93			0,4	17	12.09

Tablo EK 2.5 22.07.2004 Tarihli Numunelerin Ölçüm Sonuçları

NUMUNE ALINAN YER	CFM (µg/l)	BDCM (µg/l)	DBCM (µg/l)	BFM (µg/l)	Bakiye Klor (mg/l)	Sıcaklık (°C)	THM (µg/l)
Kullar	5,99	1,71			0.4	18	7,7
İzmit Giriş	6,77	1,99			0.4	20	8,76
İzmit Mrk	7,97	2,01			0.3	21	9,98
İzmit Çıkış	8,03	2,27			0.3	21	10,3
Derince	8,32	2,4			0.2	22	10,72
Kirazlıyalı	8,86	2,99			0.2	22	11,85
Gebze	10,74	3,27			0.1	21	14,01
Şekerpınar	11,35	3,68			0.1	22	15,03

Tablo EK 2.6 22.10.2004 Tarihli Numunelerin Ölçüm Sonuçları

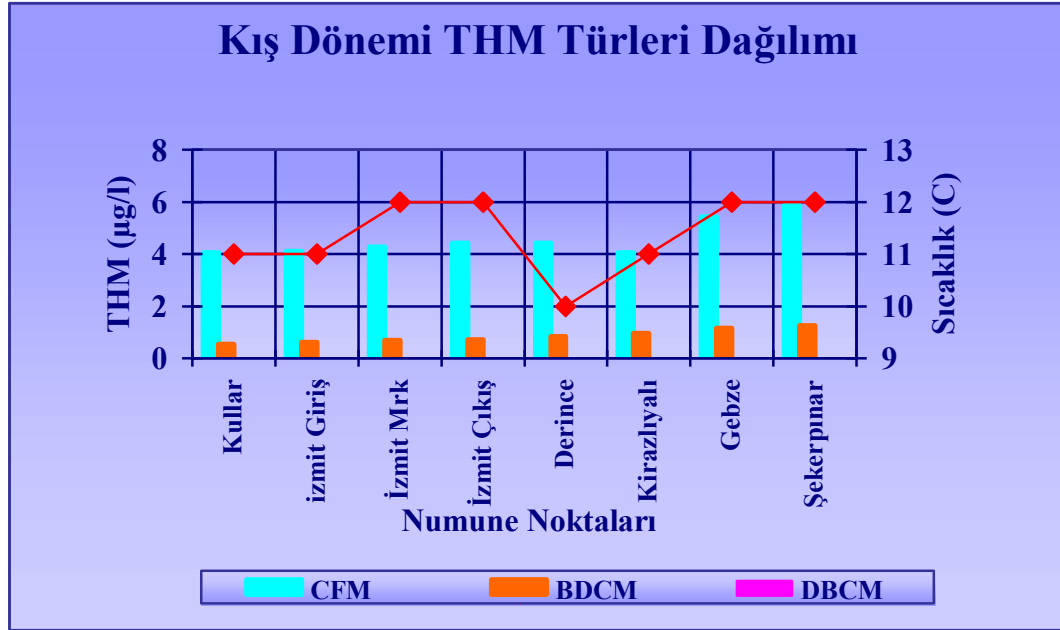
NUMUNE ALINAN YER	CFM (µg/l)	BDCM (µg/l)	DBCM (µg/l)	BFM (µg/l)	Bakiye Klor (mg/l)	Sıcaklık (°C)	THM (µg/l)
Kullar	5,20	1,82			0.4	15	7.02
İzmit Giriş	5,6	1,92			0.4	17	7.52
İzmit Mrk	6,4	2,15			0.3	18	8,19
İzmit Çıkış	7,3	2,43			0.3	18	9,76
Derince	7,9	2,67			0.2	18	10,57
Kirazlıyalı	8,72	2,88			0.2	19	11,6
Gebze	9,5	3,01			0.1	18	12,51
Şekerpınar	10,28	3,26			0.1	18	13,54

Tablo EK 2.7 22.02.2005 Tarihli Numunelerin Ölçüm Sonuçları

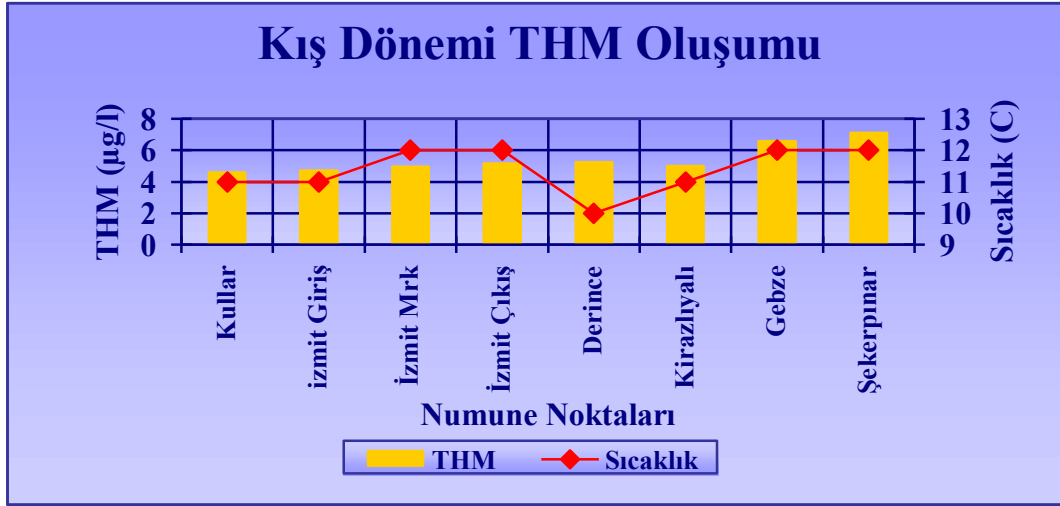
Numune Alınan Yer	CFM (µg/l)	BDCM (µg/l)	DBCM (µg/l)	BFM (µg/l)	Bakiye Klor (mg/l)
Kullar	4.94	1.85			6.79
İzmit Giriş	5.25	2.16	0.62		8.03
İzmit Mrk	7.22	1.91			9.14
İzmit Çıkış	6.83	2.11	0.53		9.47
Derince	7.65	2.65	0.52		10.82
Kirazlıyalı	8.57	2.72			11.29
Gebze	9.04	2.80	0.75		12.52
Şekerpınar	10.92	3.61	1.20		15.73

Tablo EK 2.8 21.04.2005 Tarihli Numunelerin Ölçüm Sonuçları

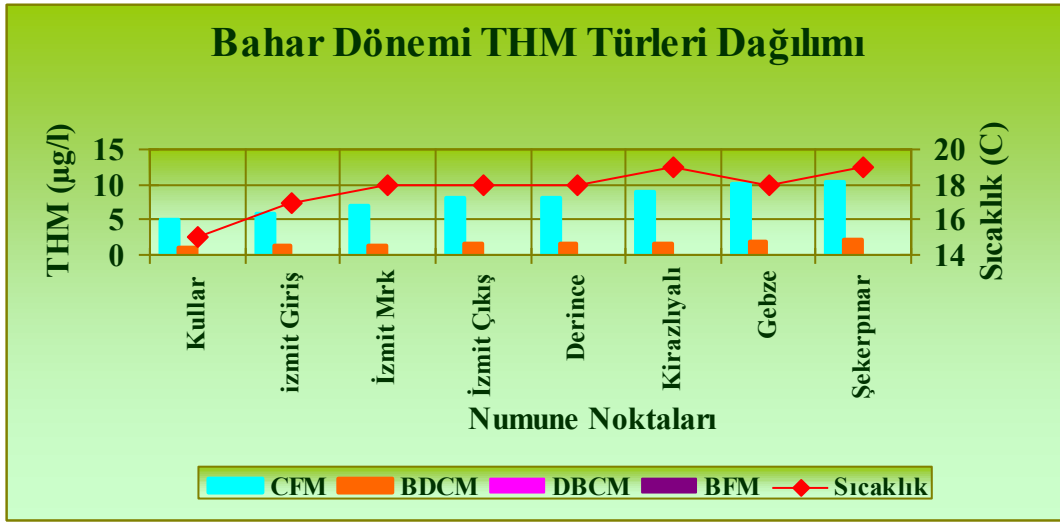
Numune Alınan Yer	CFM (µg/l)	BDCM (µg/l)	DBCM (µg/l)	BFM (µg/l)	Bakiye Klor (mg/l)
Kullar	9.60	1.47			11.07
İzmit Giriş	10.07	1.67			11.74
İzmit Mrk	10.60	1.74			12.34
İzmit Çıkış	10.78	1.81			12.59
Derince	11.43	2.03			13.46
Kirazlıyalı	12.09	2.35			14.44
Gebze	12.74	2.63			15.37
Şekerpınar	13.26	2.76			16.01



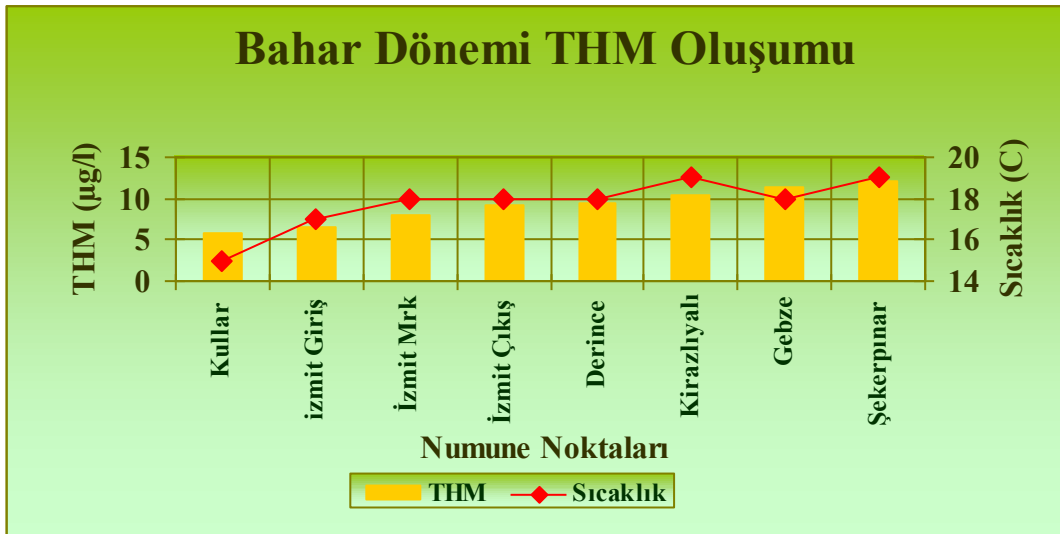
Şekil Ek 2.1 Kış Dönemi THM Türleri Dağılımı



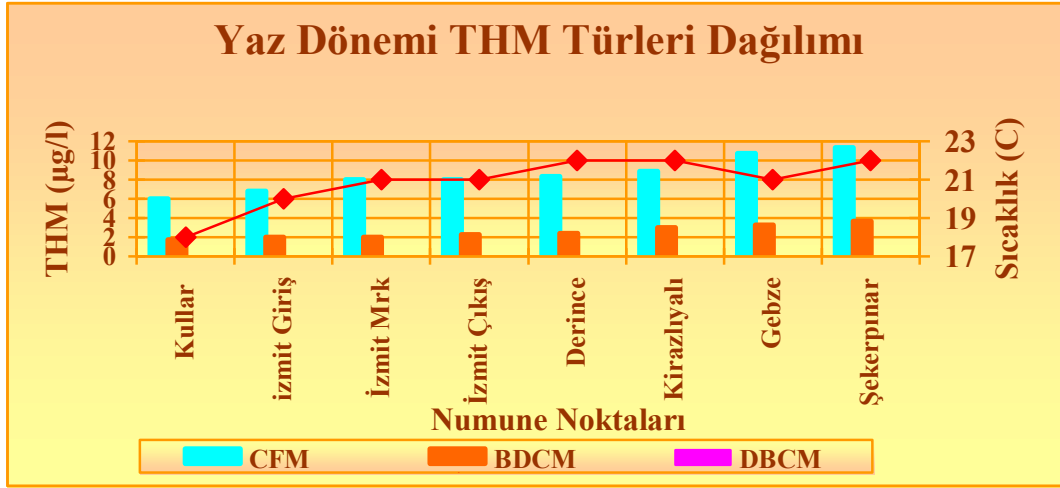
Şekil Ek 2.2 Kış Dönemi THM Oluşumu



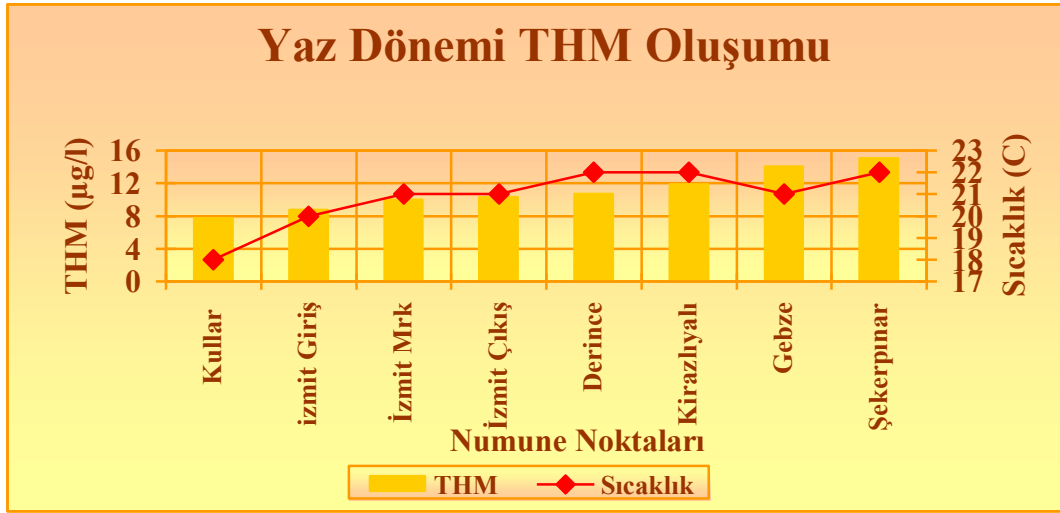
Şekil Ek 2.3 Bahar Dönemi THM Türleri Dağılımı



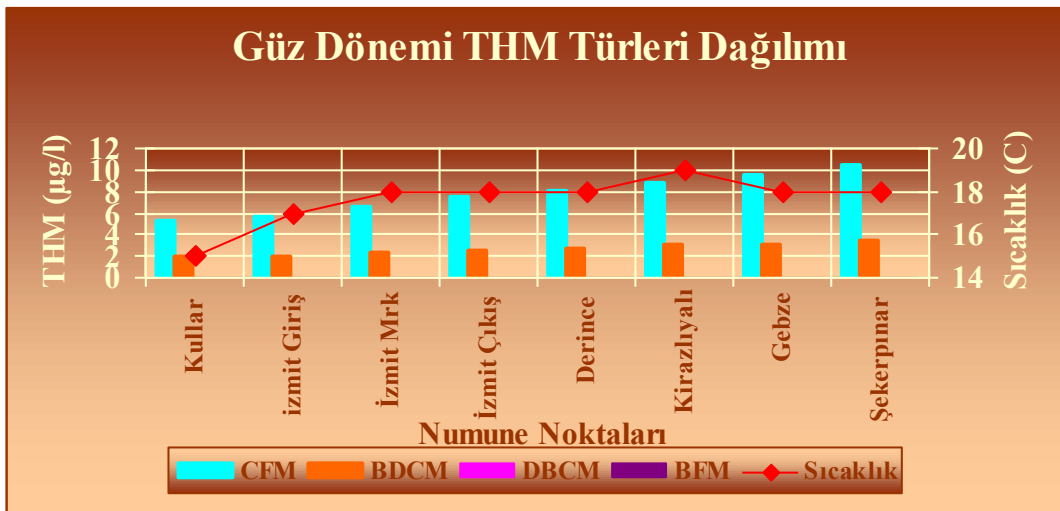
Şekil Ek 2.4 Bahar Dönemi THM Oluşumu



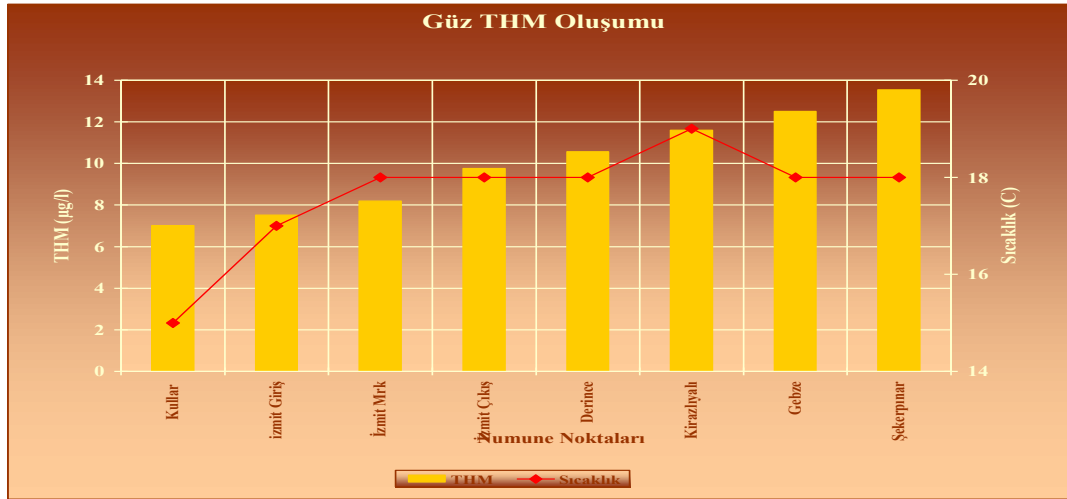
Şekil Ek 2.5 Yaz Dönemi THM Türleri Dağılımı



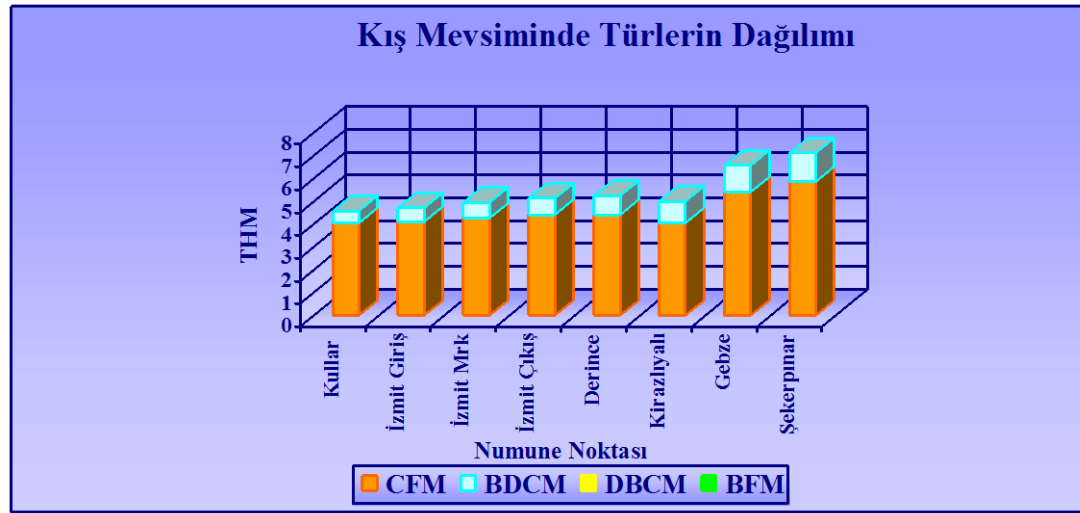
Şekil Ek 2.6 Yaz Dönemi THM Oluşumu



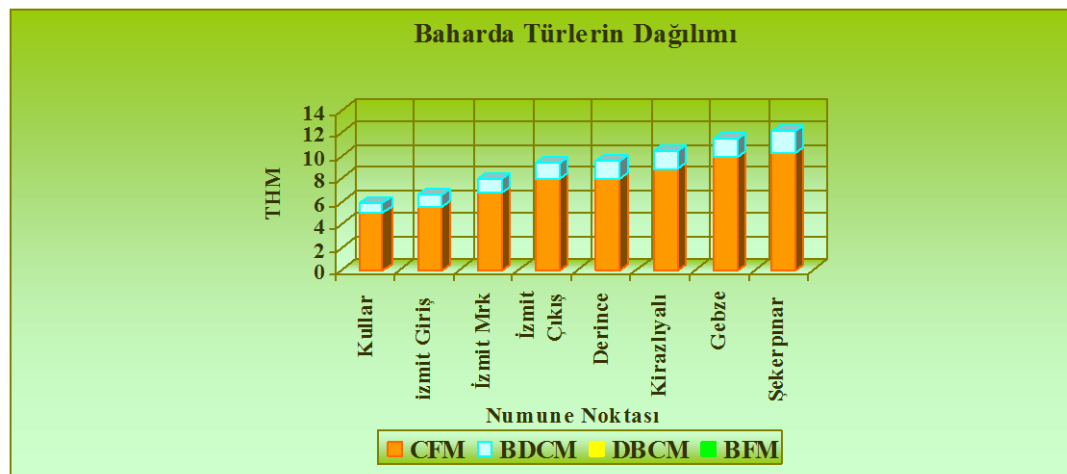
Şekil Ek 2.7 Güz Dönemi THM Oluşumu



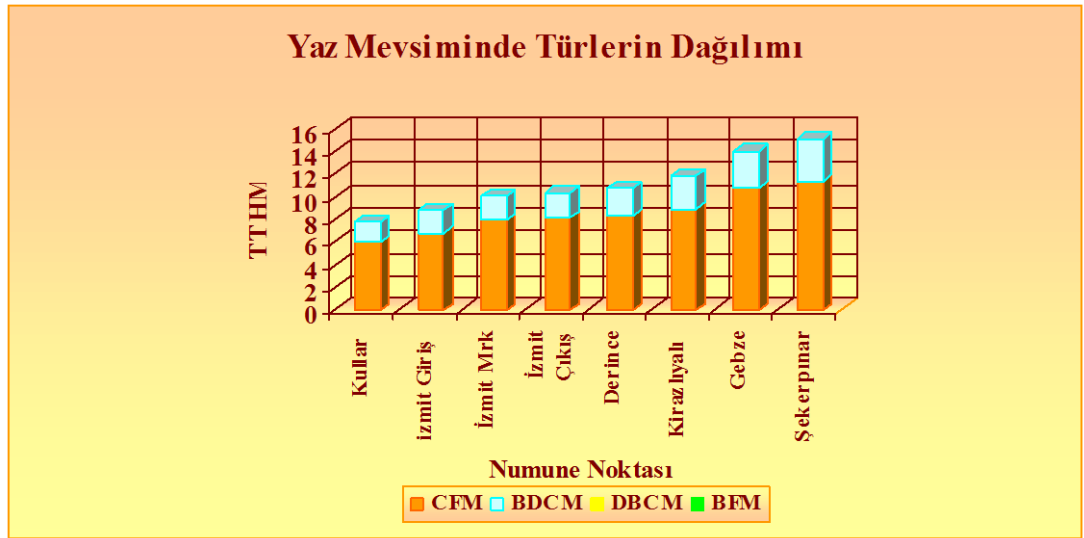
Şekil Ek 2.8 Güz Dönemi THM Oluşumu



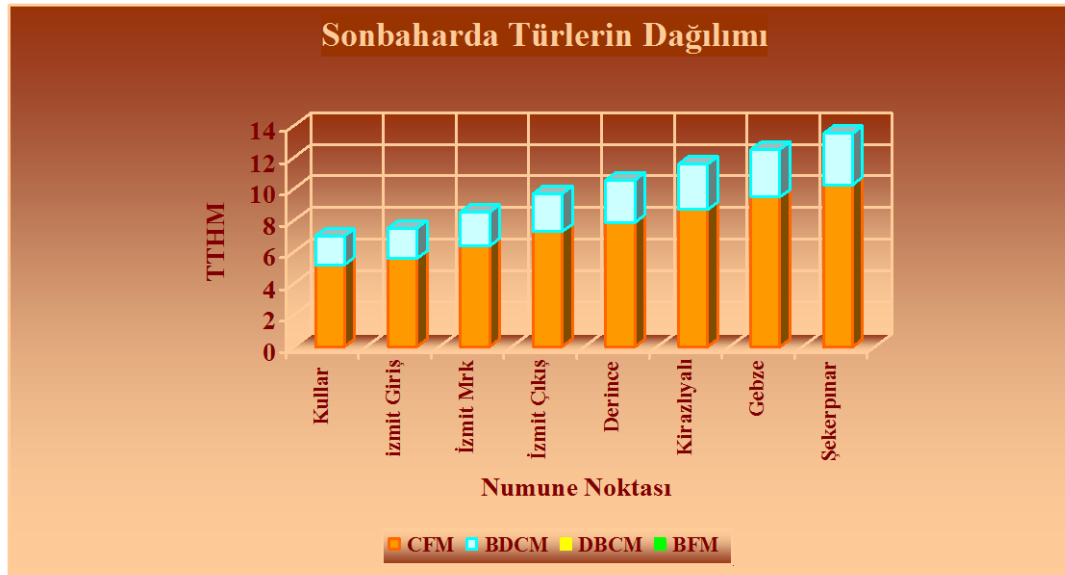
Şekil Ek 2.9 Kış Mevsiminde Türlerin Dağılımı



Şekil Ek 2.10 Baharda Türlerin Dağılımı



Şekil Ek 2.11 Yaz Mevsiminde Türlerin Dağılımı



Şekil Ek 2.12 Sonbaharda Türlerin Dağılımı

EK-3: III. Deney Setlerine Ait Sonuçlar ve Grafikler**Tablo EK 3.1 I. Set Deney Sonuçları**

Klor Dozu (mg/l)	Reaksiyon Süresi (Saat)	CFM (µg/l)	BDCM (µg/l)	DBCM (µg/l)	BFM (µg/l)	THM (µg/l)
5	6	16,57	1,87			18,44
	36	22,02	1,71			23,73
	48	28,45	2,15			30,6
	96	37,01	2,52			39,53
	168	64,59	3,68			68,27
10	6	16,96	1,69			18,65
	36	26,55	2,01			28,56
	48	26,91	1,92			28,83
	96	36,65	2,18			38,83
	168	78,86	3,86			82,72
20	6	16,89	1,64			18,53
	36	28,45	1,78			30,23
	48	36,53	1,94			38,47
	96	41,67	2,15			43,82
	168	89,68	3,76			93,44
40	6	20,09	1,41			21,5
	36	22,32	1,59			23,91
	48	37,24	0			37,24
	96	44,96	0			44,96
	168	103,1	2,74			105,84
100	6	26,34	1,57			27,91
	36	38,82	0			38,82
	48	42,12	0			42,12
	96	60,38	1,64			62,02
	168	106,98	2,3			109,28

Tablo EK 3.2 I. Set Kontrol Grubu Deney Sonuçları

Klor Dozu (mg/l)	Reaksiyon Süresi (Saat)	CFM (µg/l)	BDCM (µg/l)	DBCM (µg/l)	BFM (µg/l)	THM (µg/l)	Modellenen (µg/l)
5	6	12,15	1,35			13,50	11,03
	24	18,43	1,39			19,82	17,85
	48	28,52	2,15			30,67	28,19
10	6	13,86	1,37			15,23	11,97
	24	23,58	1,78			25,36	17,85
	48	32,19	2,42			34,61	28,19

Tablo EK 3.3 I. Sete Ait Klor-THM Korelasyonu

	KLOR	THM
KLOR	1	0.808
THM	0.808	1

Tablo EK 3.4 I. Sete Ait Zaman –THM Korelasyonu

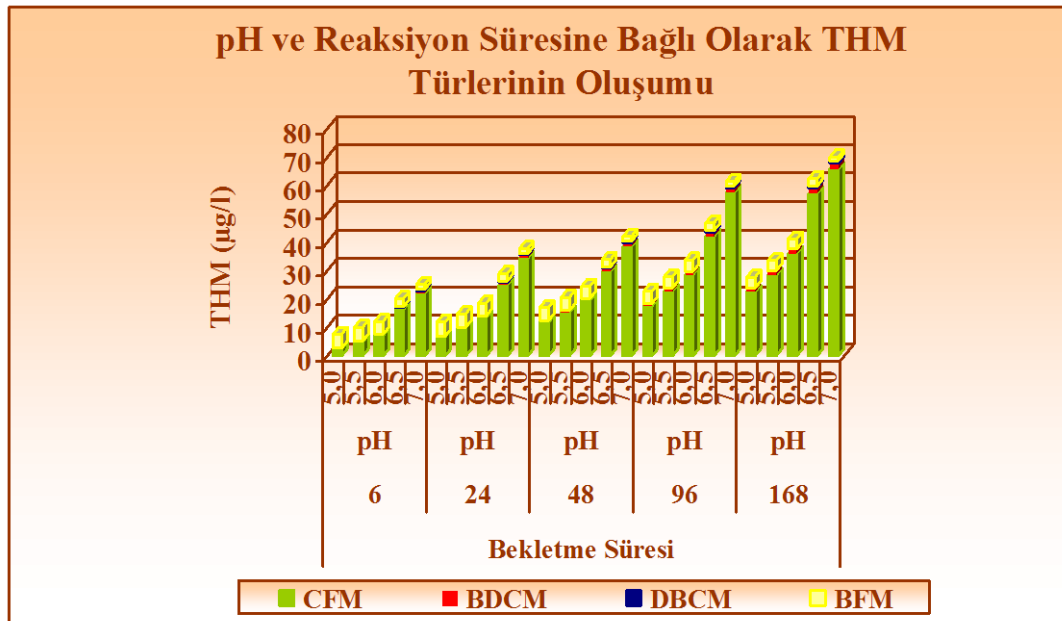
	T	THM
T	1	0.989
THM	0.989	1

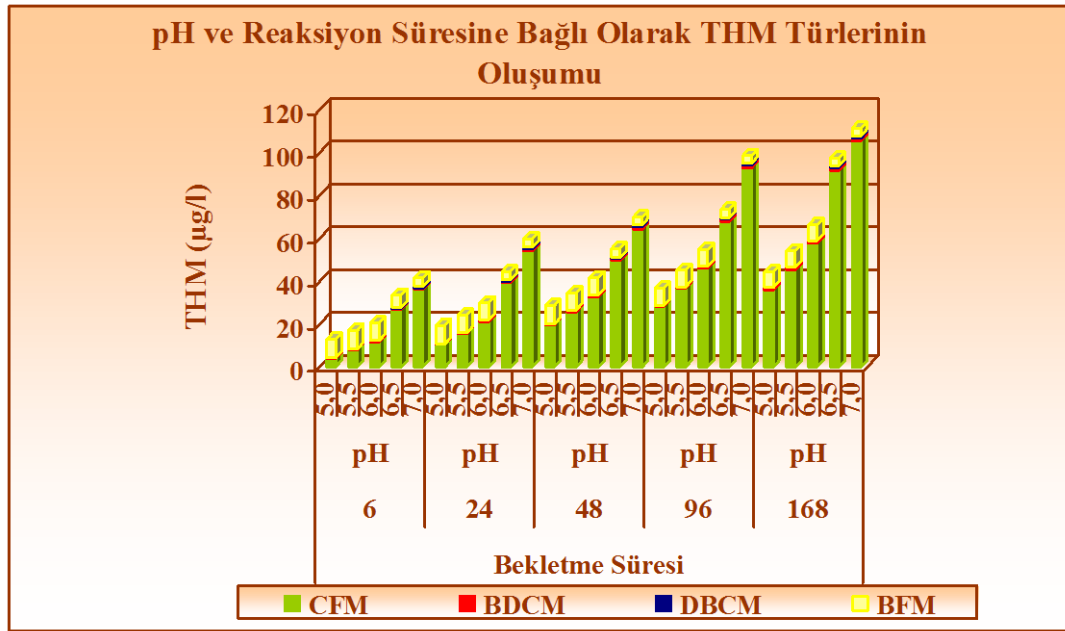
Tablo EK 3.5 II. Set Deney Sonuçları

Reaksiyon Süresi (Saat)	pH	CFM (µg/l)	BDCM (µg/l)	DBCM (µg/l)	BFM (µg/l)	THM (µg/l)
6	5,0	2,41	0,24	0,00	5,02	7,67
	5,5	4,93	0,31	0,00	4,85	10,09
	6,0	7,23	0,37	0,00	4,63	12,23
	6,5	16,43	0,62	0,27	2,97	20,29
	7,0	22,15	0,87	0,48	1,80	25,30
24	5,0	6,73	0,36	0,00	4,88	11,97
	5,5	9,85	0,42	0,00	4,62	14,89
	6,0	13,59	0,51	0,00	4,51	18,61
	6,5	25,03	0,87	0,39	2,89	29,18
	7,0	34,46	1,09	0,57	1,72	37,84
48	5,0	11,81	0,51	0,00	4,79	17,11
	5,5	15,43	0,67	0,00	4,53	20,63
	6,0	19,54	0,81	0,00	4,31	24,66
	6,5	29,71	1,12	0,43	2,82	34,08
	7,0	38,48	1,31	0,64	1,63	42,06
96	5,0	17,53	0,87	0,00	4,42	22,82
	5,5	22,74	1,06	0,00	4,19	27,99
	6,0	28,56	1,24	0,00	4,07	33,87
	6,5	42,18	1,41	0,51	2,73	46,83
	7,0	57,72	1,53	0,68	1,51	61,44
168	5,0	22,46	1,49	0,00	3,83	27,78
	5,5	28,43	1,64	0,00	3,61	33,68
	6,0	35,99	1,71	0,00	3,47	41,17
	6,5	57,30	1,92	0,59	2,62	62,43
	7,0	65,84	2,06	0,73	1,45	70,08

Tablo EK 3.6 II.Set Kontrol Grubu Deney Sonuçları

Reaksiyon Süresi (Saat)	pH	CFM (µg/l)	BDCM (µg/l)	DBCM (µg/l)	BFM (µg/l)	THM (µg/l)
6	5,0	3,93	0,20	0,00	8,60	12,73
	5,5	8,04	0,26	0,00	8,60	16,90
	6,0	11,78	0,31	0,00	8,60	20,69
	6,5	26,78	0,52	0,39	5,72	33,41
	7,0	36,10	0,73	0,73	3,95	41,52
24	5,0	10,57	0,30	0,00	8,41	19,27
	5,5	15,46	0,35	0,00	8,23	24,04
	6,0	21,34	0,42	0,00	8,17	29,93
	6,5	39,30	0,72	0,57	4,01	44,59
	7,0	54,10	0,90	0,87	3,97	59,85
48	5,0	19,72	0,41	0,00	8,38	28,52
	5,5	25,77	0,67	0,00	8,12	34,56
	6,0	32,63	0,66	0,00	8,09	41,38
	6,5	49,62	0,91	0,62	3,96	55,11
	7,0	64,26	1,06	0,98	3,52	69,82
96	5,0	28,22	0,57	0,00	8,04	36,83
	5,5	36,61	0,69	0,00	7,91	45,21
	6,0	45,98	0,81	0,00	7,82	54,61
	6,5	67,91	0,92	0,74	3,84	73,41
	7,0	92,93	0,99	1,04	3,47	98,43
168	5,0	35,94	0,94	0,00	7,48	44,35
	5,5	45,49	1,03	0,00	7,44	53,96
	6,0	57,58	1,08	0,00	7,55	66,21
	6,5	91,68	1,21	0,86	3,62	97,37
	7,0	105,34	1,30	1,12	3,47	111,23

**Şekil EK 3.1** pH ve Reaksiyon Süresine Bağlı Olarak THM Türlerinin Oluşumu



Şekil EK 3.2 pH ve Reaksiyon Süresine Bağlı Olarak THM Türlerinin Dağılımı

Tablo EK 3.7 II. Set Kontrol Grubu Deney Sonuçları

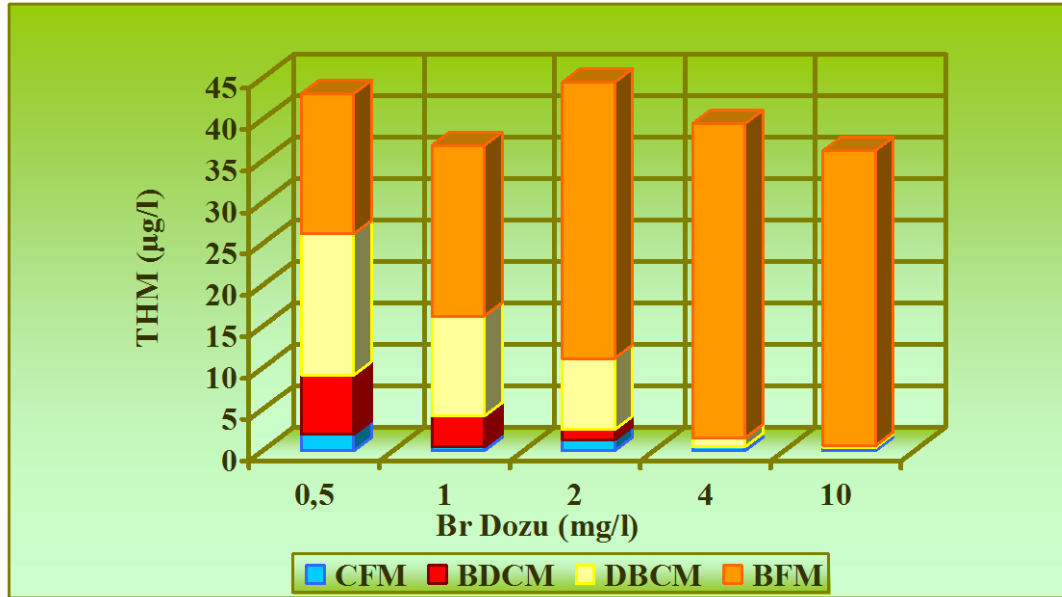
Klor Dozu (mg/l)	Reaksiyon Süresi (Saat)	CFM (µg/l)	BDCM (µg/l)	DBCM (µg/l)	BFM (µg/l)	THM (µg/l)	Modellenen (µg/l)
6	6,0	10,96	0,55	0	7,03	18,52	14,92
	7,0	29,27	0,99	0,66	2,32	33,27	33,28
24	6,0	17,43	0,71	0	5,73	23,89	19,33
	7,0	31,63	1,04	0,69	1,39	34,76	33,28
48	6,0	21,70	0,82	0	4,94	27,48	25,21
	7,0	36,24	1,19	0,79	1,59	39,83	33,28

Tablo EK 3.8 II. Sete Ait pH-THM Korelasyonu

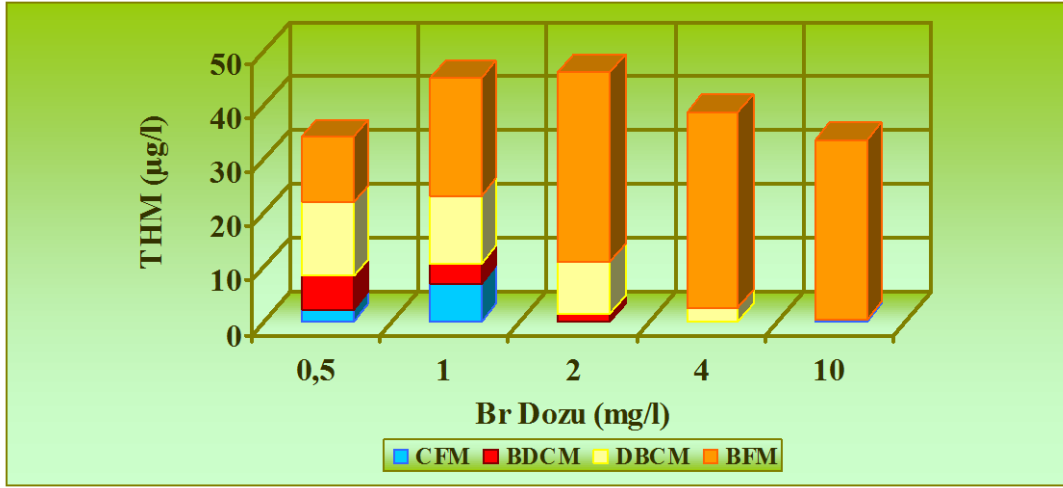
	pH	THM
pH	1	0.975
THM	0.975	1

Tablo EK 3.9 III. Set Deney Sonuçları

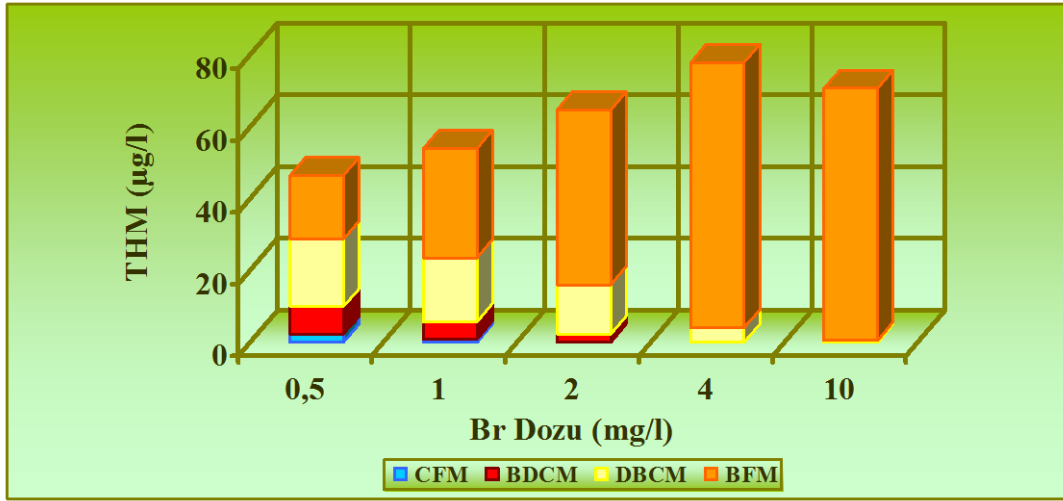
Reaksiyon Süresi (Saat)	KBr Dozu (mg/l)	CFM (µg/l)	BDCM (µg/l)	DBCM (µg/l)	BFM (µg/l)	THM (µg/l)
6	0.5	2,03	7,09	17,07	16,95	43,13
	1	0,46	3,73	12,07	20,61	36,88
	2	1,31	1,27	8,58	33,33	44,49
	4	0,47	0	1,1	37,94	39,52
	10	0,38		0,28	35,58	36,24
24	0.5	2,2	6,15	13,7	12,22	34,29
	1	7	3,74	12,6	21,77	45,12
	2		1,5	9,52	35,42	46,44
	4			2,64	36,18	38,83
	10	0,38			33,42	33,8
48	0.5	2,16	7,73	18,74	17,83	46,46
	1	0,85	4,87	17,75	30,49	53,96
	2		2,22	13,82	48,7	64,74
	4			3,96	73,96	77,92
	10			0,5	70,19	70,69
96	0.5	2,64	13,62	32,6	28,3	77,15
	1	0,28	8,05	30,7	49,98	89,02
	2		4,7	27,17	83,43	115,3
	4			0,95	85,08	86,03
	10			0,99	116,51	117,51



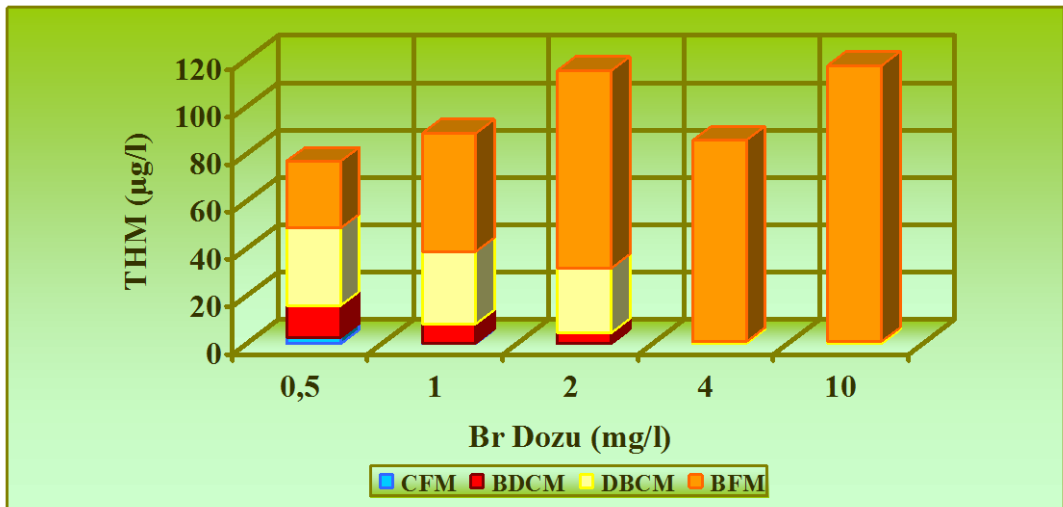
Şekil EK 3.3 6 Saatlik Reaksiyon Süresinde KBr Dozuna Bağlı Olarak Oluşan THM Türleri



Şekil EK 3.4 24 Saatlik Reaksiyon Süresinde KBr Dozuna Bağlı Olarak Oluşan THM Türleri



Şekil EK 3.5 48 Saatlik Reaksiyon Süresinde KBr Dozuna Bağlı Olarak Oluşan THM Türleri



Şekil EK 3.6 96 Saatlik Reaksiyon Süresinde KBr Dozuna Bağlı Olarak Oluşan THM Türleri

Tablo EK 3. 10 III. Set Kontrol Grubu Deney Sonuçları

KBr Dozu (mg/l)	Reaksiyon Süresi (Saat)	CFM (µg/l)	BDCM (µg/l)	DBCM (µg/l)	BFM (µg/l)	THM (µg/l)	Modellenen (µg/l)
0.5	6	1,65	5,28	13,19	12,86	32,97	28,91
	24	2,32	6,96	15,48	13,93	38,69	40,49
	48	2,38	8,10	19,05	18,10	47,62	57,50
1.0	6	0,35	3,50	11,54	19,59	34,98	30,09
	24	6,86	3,43	12,00	20,58	42,87	40,49
	48	1,11	4,99	18,29	31,60	55,43	57,50

Tablo EK 3. 11 III. Sete Ait KBr-THM Korelasyonu

	KBr	THM
KBr	1	0.636
THM	0.636	1

ÖZGEÇMİŞ

Melike AĞRA, 1979 yılında İzmit’te doğdu. 1997 yılında İzmit Süper Lisesi’nden mezun oldu. 1998 yılında Kocaeli Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümünü kazandı. Lisans eğitimini 2002 yılında tamamladı. Aynı yıl İ.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Bölümünde Çevre Bilimleri ve Mühendisliği Programında Yüksek Lisans yapmaya hak kazandı.