

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**OZONLAMA İŞLEMİ SIRASINDA DOĞAL KAYNAK SUYUNDA BROMAT
OLUŞUMUNU ETKİLEYEN PARAMETRELER VE BROMAT MİKTARININ
KONTROLÜNÜ SAĞLAYAN UYGULAMALAR**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Hazal EYİ

Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Gıda Mühendisliği Programı

HAZİRAN 2015

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**OZONLAMA İŞLEMİ SIRASINDA DOĞAL KAYNAK SUYUNDA BROMAT
OLUŞUMUNU ETKİLEYEN PARAMETRELER VE BROMAT MİKTARININ
KONTROLÜNÜ SAĞLAYAN UYGULAMALAR**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Hazal EYİ
(506121513)**

Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Gıda Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Esra ÇAPANOĞLU GÜVEN

HAZİRAN 2015

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506121513 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Hazal EYİ**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**OZONLAMA İŞLEMİ SIRASINDA DOĞAL KAYNAK SUYUNDA BROMAT OLUŞUMUNU ETKİLEYEN PARAMETRELER VE BROMAT MİKTARININ KONTROLÜNÜ SAĞLAYAN UYGULAMALAR**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Doç. Dr. Esra Çapanoğlu Güven**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Yrd.Doç.Dr. Fatma Ebru Fıratlıgil**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Yrd.Doç.Dr. Derya Kahveci
Yeditepe Üniversitesi

Teslim Tarihi : **30 Nisan 2015**
Savunma Tarihi : **04 Haziran 2015**

Aileme,

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tez çalışmam süresince, danışmanlığımı üstlenip, ihtiyacım olduğu her zaman ilgisini, desteğini gösteren, motive eden ve güzel bir çalışma ortamı yaratan değerli hocam ve danışmanım Doç. Dr. Esra ÇAPANOĞLU GÜVEN'e saygılarımı ve teşekkürlerimi sunarım.

Her zaman yanımda olan, destekleri ile bana güven veren, bugünlere gelmemde büyük emek sahibi olan annem Gül EYİ'ye, babam Hüseyin EYİ'ye sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Haziran 2015

Hazal EYİ
(Gıda Mühendisi)

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER.....	ix
KISALTMALAR.....	xi
ŞEKİL LİSTESİ	xiii
ÖZET	xv
SUMMARY.....	xix
1.GİRİŞ.....	1
2. LİTERATÜR	3
2.1 Ozonlama	3
2.2 Suda Bromat Oluşumu	6
2.3 Bromat Toksisitesi.....	8
2.4 Bromat Kontrol Çalışmaları	9
2.4.1 Bromür kontrolü.....	9
2.4.2 Proses kontrolü.....	10
2.4.3 Oluşan bromatı azaltma	11
2.5 UV Uygulaması.....	13
3. MATERİYAL VE METOT	17
3.1 Materyal	17
3.1.1 Su örnekleri	17
3.1.2. Bromat analizi materyalleri.....	18
3.1.3 Ozon analizi materyalleri	18
3.1.4 PH tayini materyalleri	18
3.1.5 Sıcaklık tayini materyalleri	19
3.1.6 Ozonlama materyalleri	19
3.1.7 UV ışınlanması materyalleri.....	19
3.2 Metotlar	20
3.2.1 Bromat tayini.....	21
3.2.1.1 Kimyasalların hazırlanması.....	21
3.2.1.2 Enjeksiyon.....	22
3.2.2 Ozon tayini	22
3.2.3 pH tayini	22
3.2.4 Sıcaklık tayini.....	22
3.2.5 İstatistiksel analiz	23
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	25
4.1 EPA 326 Metodu ile Bromat Tayini	25
4.2 Bromat Oluşumunu Etkileyen Faktörler	27
4.2.1 Ozonla temas süresi.....	27
4.2.2 pH.....	29
4.2.3 Sıcaklık	31
4.2.4 Ozonlama dozu.....	32
4.2.5 Rinser suyu kalıntısı	34

4.3 Bromat Kontrol Yöntemleri	35
4.3.1 pH ayarlaması.....	35
4.3.2 UV uygulaması.....	36
4.3.2.1 Farklı pH'larda UV uygulaması.....	41
5.SONUÇ VE ÖNERİLER	45
KAYNAKLAR.....	47
EKLER	53
ÖZGEÇMİŞ.....	55

KISALTMALAR

HPLC	: Yüksek Basınçlı Sıvı Kromatografisi
UV-VIS	: Mor Ötesi-Görünür Bölge
EPA	: Çevre Koruma Ajansı
USEPA	: Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı
MCL	: Maksimum Kontaminasyon Seviyesi
PCR	: Post Kolon Kimyasalı
WHO	: Dünya Sağlık Örgütü
DBP	: Dezenfeksiyon Yan Ürünleri
AOP	: Geliştirilmiş Oksidasyon Prosesi
AWWA	: Amerikan Su İşleri Birliği
GAC	: Granül Aktifleştirilmiş Karbon
OSHA	: Birleşmiş Milletler Mesleki Güvenlik ve Sağlık İdaresi

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Moleküler O ₃ ve hidroksil radikal yolları ile bromat oluşumu.....	7
Şekil 2.2 : UV lambalarının relatif enerji yoğunluğu ve dalga boyu dağılımı.....	14
Şekil 2.3 : UV ışın yoğunluğunun su içinde ilerlerken azalışı.....	15
Şekil 3.1 : Ozonlu su örnekleri hazırlama akış şeması.....	17
Şekil 3.2 : KI türevlendirmesi ile iyon kromatografisi EPA 326 metodu.....	21
Şekil 4.1 : Bromat ölçümünün kabul edilebilirliği.....	26
Şekil 4.2 : Suda bromat oluşumu örnek kromatogramı (0,235 ppb).....	26
Şekil 4.3 : Suda bromat oluşumu örnek kromatogramı (11,507 ppb).....	26
Şekil 4.4 : Bromat ile ozon temas süresi ilişkisi.....	28
Şekil 4.5 : İlk gün sonrasında bromat ölçümleri.....	28
Şekil 4.6 : Bromat ile pH ilişkisi.....	30
Şekil 4.7 : Bromat oluşumunda pH etkisi kontrolü.....	30
Şekil 4.8 : Bromat sıcaklık ilişkisi.....	31
Şekil 4.9 : Bromat oluşumunda sıcaklık etkisi kontrolü.....	31
Şekil 4.10 : Bromat ozon dozu ilişkisi.....	33
Şekil 4.11 : Bromat oluşumunda ozon dozu etkisi kontrolü.....	33
Şekil 4.12 : Bromat oluşumunda yıkama suyu bromatı etkisi.....	34
Şekil 4.13 : pH ayarlama etkisi.....	35
Şekil 4.14 : pH ayarlama etkisi kontrolü.....	36
Şekil 4.15 : UV ₂₅₄ -C 330 ozon kırılımı etkisi.....	37
Şekil 4.16 : UV ₂₅₄ -C 400 ozon kırılımı etkisi.....	37
Şekil 4.17 : UV ₂₅₄ -C 800 ozon kırılımı etkisi.....	38
Şekil 4.18 : UV ₂₅₄ -C 800 ve UV ₂₅₄ -C 330 ozon kırılımları farkı.....	39
Şekil 4.19 : UV ₂₅₄ -C 330 bromat etkisi.....	39
Şekil 4.20 : UV ₂₅₄ -C 400 bromat etkisi.....	40
Şekil 4.21 : UV ₂₅₄ -C 800 bromat etkisi.....	40
Şekil 4.22 : UV ₂₅₄ -C 800 farklı pH düzeylerinde bromat etkisi.....	42
Şekil 4.23 : UV ₂₅₄ -C 800 pH değerleri üzerindeki bromat etkisi farkı.....	42
Şekil A.1 : Düşük konsantrasyon için kalibrasyon eğrisi.....	54
Şekil A.2 : Yüksek konsantrasyon için kalibrasyon eğrisi.....	54

OZONLAMA İŞLEMİ SIRASINDA DOĞAL KAYNAK SUYUNDA BROMAT OLUŞUMUNU ETKİLEYEN PARAMETRELER VE BROMAT MİKTARININ KONTROLÜNÜ SAĞLAYAN UYGULAMALAR

ÖZET

Ozonlama teknolojisi, sudan ağır metallerin uzaklaştırılmasını ve suyun dezenfeksiyonunu sağlaması nedeniyle, doğal kaynak suyu proseslerinde kullanımı yaygın olan bir uygulamadır. Ozonlama prosesinin suda meydana getirdiği değişimlerin olumlu etkilerinin yanında, ozonun kullanımını kısıtlayıcı yan etkileri de bulunmaktadır. Bu yan etkiler ile ilgili laboratuvar ortamında yapılan çalışmalar yeterli gözükmese de, endüstriyel uygulamalar ile ilgili çalışmalar oldukça sınırlı ve yetersizdir. Bu çalışma ile tekniğine uygun ozonlama işlemine tabi tutulmuş doğal su örneklerinde, ozonlama işleminden sonra düzenlenen metotlarla oluşan bromat maddesinin doğru ölçülmesi sağlanarak, bromat oluşumunu etkileyen parametrelerin ve bromat oluşumunun kontrolünü sağlayan uygulamaların tespit edilmesi sağlanmıştır.

Doğal kaynak suyu şişeleme tesislerinde genel olarak kaynak suyu, boru hatları boyunca su tesislerine taşınarak ozonlanmaktadır. Proses; preform şişirme, rinser (ozonlu yıkama) suyuyla şişe yıkama, dolum suyu ozonlama, dolum, kapaklama, etiketleme, paketleme ve paletleme aşamalarından oluşmaktadır. Bu çalışmada, üretim sürecinin belirlenen aşamalarında, su örnekleri alınmış; örneklerde kolorimetrik yöntemlerle ozon tayini ve kromatografik yöntemlerle (HPLC) bromat tayini gerçekleştirilmiştir.

Bu çalışmada ozonlama prosesi boyunca doğal kaynak suyu içerisinde doğal olarak bulunan bromür iyonunun ozon ile reaksiyonu sonucu oluşan bromat maddesinin çok düşük miktarları için ölçüm yönteminin geliştirilmesi çalışılmıştır. Ayrıca ozonlama sonucu oluşan bromatın pH, ozon dozu, sıcaklık ve temas süresi ile ilişkisi incelenerek; pH düşürülmesinin ve UV₂₅₄ kullanımının bromat kontrolü üzerine etkisi araştırılmıştır.

Bromat ölçümü konusunda hassas bir metot oluşturma çalışması, HPLC cihazında EPA 326 metodunun uygulaması ile birlikte bromat parametresinin 0,2 ppb düzeylerinde ölçüm yapılabilmesini sağlamıştır. Daha sonra çalışmada yapılan tüm bromat analizleri EPA 326 metodu ile gerçekleştirilmiş ve ‘ppb’ cinsinden raporlanmıştır.

EPA 326 metodu sonuçları incelendiğinde, $0,035 \pm 0,002$ ppm aralığında ozonlama yapılmış sulardaki bromat ölçümleri arasındaki farkların 0,054 standart sapma ile istatistiksel olarak önemli düzeyde olmadığı görülmüştür ($p < 0,05$). Çalışmada bromat ölçümü belirleme limiti 0,2 ppb, düşük konsantrasyon metodunun kalibrasyon eğrisinin korelasyon katsayısı 0,9989 ve yüksek konsantrasyon metodunun kalibrasyon eğrisinin korelasyon katsayısı 0,999 olarak belirlenmiştir. Yüksek konsantrasyon metodu rinser suyu bromat seviyelerini ölçümleyebilmek için, düşük

konsantrasyonlu metot ise dolun suyu bromat seviyelerini ölçümleyebilmek için oluşturulmuştur. EPA 326 metodunda bromat KI ile reaksiyona girerek tri-iodide (I_3^-) oluşturmuş ve bu şekilde UV dedektör ile düşük konsantrasyonlarda tespit edilebilmiştir.

Çalışmada, 0,035 ppm düzeyinde ozonlama işlemine tabi tutulmuş, sıcaklığı $24 \pm 1^\circ C$, pH düzeyi $8,9 \pm 0,1$ olan su örneklerinin ozonla temas süresi ile bromat değerlerinin ilişkisi 30 gün boyunca incelenmiş olup ilk gün bromat ölçümü 0,28 ppb olarak kaydedilmiştir. Sonraki günlerde bromat değeri 0,015 standart sapma ile ortalama 0,48 ppb düzeyinde ölçülmüştür. 1 gün sonunda ozon tamamen yok olmuş ve ozon 1 günlük bekleme sonucunda örnekteki bromat değerini %71 oranında arttırmıştır. Bu bilgi tüm bromat ölçümlerinin 1 gün bekletilerek yapılmasının daha etkin bir ölçüm sağlayacağını göstermiştir.

Bromat ve pH ilişkisi incelendiğinde ozon değerleri 0,03-0,04 ppm aralığında tutulmuş ve sıcaklığı $24 \pm 1^\circ C$ 'ye sabitlenmiş örneklerin incelenmesi ile birlikte pH değeri ile bromat arasında %22,1 oranında pozitif korelasyon tespit edilmiştir ($p < 0,05$). Bromat değerleri 0,4-0,63 ppb skalasında ölçümlenmiştir.

Bromat ve sıcaklık ilişkisi incelendiğinde ozon değerleri 0,02-0,03 ppm aralığında tutulmuş ve pH değeri $8,9 \pm 0,1$ 'e sabitlenmiş örneklerin incelenmesi ile birlikte sıcaklık ile bromat arasında %28,5 oranında pozitif korelasyon tespit edilmiştir ($p < 0,05$). Bromat değerleri 0,2-0,35 ppb skalasında ölçümlenmiştir.

Ozon dozu ile bromat ilişkisi incelendiğinde sıcaklığı $24 \pm 1^\circ C$ ve pH değeri $8,9 \pm 0,1$ olan örneklerin ozonlama skalası 0,021 ppm ile 0,054 ppm arasında tutulmuştur. Ozon dozunun artışı ile bromat ölçümlerinde %86,4 oranında pozitif korelasyon tespit edilmiştir ($p < 0,05$). Bromat değeri 0-2,3 ppb skalasında ölçümlenmiştir.

Rinser suyu, yüksek ozon uygulaması yapılarak hazırlanan ve şişe yıkama prosesinde kullanılan, bromat değerleri dolun suyuna göre daha yüksek skalada olan sulardır. Elde edilen sonuçlara göre, 1-1,3 ppm arasındaki rinser ozonlu su örneğinin bromat ölçümü 12,2-12,68 ppb skalasında kaydedilmiştir. Çalışmada, rinser sularının bromat değerinin dolun suyu bromat değerine olan kalıntı etkisi incelenmiş olup istatistiksel olarak önemli düzeyde bir korelasyon olmadığı tespit edilmiştir ($p > 0,05$). Şişeleri rinser suyu ile yıkandıktan sonra 0,03-0,04 ppm skalasında ozonlandırılmış su ile doldurulan örneklerin bromat değerleri 0,5-0,56 skalasında ölçümlenmiştir.

Ozon değerleri 0,04-0,05 ppm aralığında tutulmuş, ölçüm sıcaklığı $24 \pm 1^\circ C$ 'ye sabitlenmiş pH $9,2 \pm 0,1$ değerine sahip örneklerinde, proses aşamasında kaynak değiştirme çalışması uygulanıp pH $8,5 \pm 0,1$ derecelerine düşürülerek bu uygulamanın etkisi incelenmiş, elde edilen sonuçlara göre, pH düşürülmesinin bromat değerinde ortalama %20,6 oranında azalmaya sebep olduğu görülmüştür ($p < 0,05$).

Sıcaklığı $24 \pm 1^\circ C$ 'ye sabitlenmiş pH $8,9 \pm 0,1$ değerine sahip ve ozon değerleri 0,03-0,04 ppm aralığında tutulmuş su numuneleri UV₂₅₄-C 330, UV₂₅₄-C 400 ve UV₂₅₄-C 800'den geçirilmiş ve ozon düzeylerinde sırasıyla ortalama; %25, %21,6 ve %20,26 oranında azalma olduğu tespit edilmiştir. UV₂₅₄ öncesi ve UV₂₅₄ sonrası ozon sonuçları arasında istatistiksel olarak önemli düzeyde korelasyon tespit edilmiştir ($p < 0,05$). Numunelerin ortalama bromat değerlerinde sırasıyla %20,5, %16,6 ve %15,9 oranında azalma olduğu tespit edilmiştir. UV öncesi ve UV sonrası bromat sonuçları arasında istatistiksel olarak önemli düzeyde korelasyon tespit edilmiştir ($p < 0,05$).

Sıcaklığı $24 \pm 1^{\circ}\text{C}$ 'ye sabitlenmiş ozon değerleri 0,03-0,04 ppm aralığında tutulmuş farklı pH değerlerine sahip numunelerde UV₂₅₄-C 800 ışınlama sistemi uygulanarak; pH 8,5 olan örneklerin ortalama bromat değerlerinde %35 oranında, pH 8,8 olan örneklerin ortalama bromat değerlerinde %40 oranında azalma olduğu tespit edilmiştir ($p < 0,05$). Bromat miktarındaki UV₂₅₄ uygulaması ile meydana gelen azalma miktarları arasında önemli bir farklılık tespit edilmemiştir ($p > 0,05$).

PARAMETERS AFFECTING BROMATE FORMATION DURING THE OZONATION OF SOURCE WATER AND THE APPLICATIONS WHICH CONTROL BROMATE FORMATION

SUMMARY

Drinking water quality and its effects on human health were known for ages, so some applications such as chlorination, ozonation have been applied in drinking water. Ozonation technology is a common application for source water process to remove heavy metals from water, and provide disinfection of water. So that, ozonation improves the quality properties of water.

There are many positive effects which change the water properties, also there are some factors causing side effects and limited usage of ozone because of the fact that ozone is a strong oxidizing agent and reacts with water components. In the presence of bromine which is present in water naturally, bromine ion reacts with ozone and bromate (BrO_3^-) ion has been formed. As a result of the bromate formation, water may contain toxic compounds and regarding this requirement some regulations have been applied. These regulations have limited the application of ozone to a certain dose.

Although the studies on the side effects of bromate seem to be sufficient in laboratory, the studies for the industrial processes are quite limited and insufficient. Because of that the investments of the system are costly. Moreover, it is difficult to keep the optimum system under suitable conditions in the plant. In this study, source process was performed in a source water plant and the analysis was carried out in the laboratory. This study contributes to form accurate methods for the determination of bromate levels, investigates the parameters affecting bromate formation and tries to find applications for the control of bromate formation. Moreover, the detection limit for the analysis was arranged in order to detect low levels of bromate values.

In general, the source water has been moved from the source to the plant through the pipelines and then the source water has been ozonized. The process consists of the stages of preform blowing, bottle washing with rincer (ozonized washing) water, ozonation of filling water, filling, capping, labelling, packaging and palletizing. In this study, water samples was collected from some production stages. These samples were mainly composed of ozonated filling water before/after UV and ozonated rincer water. After the water samples were collected, bromate levels were analyzed by chromatographic methods (HPLC) and ozone levels were elucidated by a colorimetric method.

In this study, the improvement about the determination method of trace levels of bromate that was formed by the reaction of bromide ions and ozone was studied and a method was applied. Moreover, the relationship between the bromate and pH, ozone dose, contact time, temperature were evaluated. Then, the effects of pH reduction and UV₂₅₄ application were investigated.

Bromate analysis was performed by HPLC with UV-Vis detector. Hence, firstly the EPA 326 method was applied. In this post-column derivatization method, bromate reacted with potassium iodide (KI) and oxidized iodide to triiodide, so it was easy to determine the bromate levels at low concentrations and the detection limit was arranged to be a lower rate. The study about the determination of bromate levels precisely provided measuring 0.2 ppb bromate levels with the EPA 326 method process optimization. In this method, reagents, retention time, column type, flow rates of the reagents were studied and the most efficient condition for the analysis was described. Then, all bromate analysis in this study was performed with EPA 326 method and the results were reported in terms of 'ppb'. After the injection, the bromate levels were found to be between 8.8-8.9 minutes in this method.

In order to analyze the samples, firstly process conditions (temperature, pH, degree of ozonation, contact time) were controlled and the information on the conditions were recorded. After the analyses were completed, there were many conditions and the results, so when the results were evaluated some parameters were selected and used to evaluate fairly.

When the bromate results that were measured by EPA 326 were reviewed, no statistically significant changes occurred with 0.054 standard deviation in all samples which were ozonized between 0.035 ± 0.002 ppm ($p < 0.05$). In this study, determination limit was defined as 0.2 ppb. Moreover, correlation coefficient of low concentration calibration curve and correlation coefficient of high concentration calibration curve were found as 0.9989 and 0.999, respectively. High concentration method was described for measurement of bromate levels of rincer water and low concentration method described for measurement of bromate levels of filling water. Because of that, rincer was ozonated with higher ozone values than filling water, so the bromate levels of the rincer water were higher and the calibration curve of the rincer water needed wide interval scale.

In this study, the water samples with a temperature of $24 \pm 1^\circ\text{C}$ and pH level of 8.9 ± 0.1 were ozonized at 0.035 ppm. The relationship between bromate levels and contact time with ozone of these samples were examined for 30 days and first day the bromate level of the sample was recorded as 0.28 ppb. Next days, average bromate level was determined as 0.48 ppb with 0.015 standard deviation. At the end of the first day, ozone application finished completely and resulted with 71% of increase in the bromate level. This information indicated that it was more effective if the bromate levels were analyzed after 1 day and the contact time of the ozone related with the bromate formation.

The relationship between bromate levels and pH were determined by the use of water samples with a temperature of $24 \pm 1^\circ\text{C}$. These samples were ozonized between 0.03-0.04 ppm and stayed for a day long. Then the bromate levels were measured. The measurements of the bromate levels were between 0.4-0.63 ppb. The results indicated that 22.1% positive correlation was determined between the pH and bromate levels ($p < 0.05$). The pH value and the bromate levels were found to be related to each other. In this study, no specific reason caused getting out of process control limits between these pH values and bromate levels were kept between upper control limit and lower control limit.

The relationship between bromate levels and temperature were determined by the use of water samples with a pH of 8.9 ± 0.1 . These samples were ozonized between 0.02-0.03 ppm and stayed for a day long. Then the bromate levels were measured. The

temperatures were arranged between 23 °C and 26 °C. The measurements of the bromate levels were between 0.2-0.35 ppb. The results indicated that 28.5% positive correlation was determined between the temperature and bromate levels ($p < 0.05$). The temperature and the bromate levels related to each other. In this study, no specific reason caused getting out of process control limits between these temperature and bromate levels were kept between upper control limit and lower control limit.

The relationship between bromate levels and ozone dose were determined by the use of water samples with a pH of 8.9 ± 0.1 and a temperature of $24 \pm 1^\circ\text{C}$. Water samples were ozonized between 0.021 and 0.054 ppm. These ozonized samples stayed for a day long. Then the bromate levels were measured. Bromate levels were between 0-2.3 ppb. The results clearly indicated that 86.4% statistically significant positive correlation was determined between the ozone dose and bromate levels ($p < 0.05$).

Rincer water that was prepared by high ozone dose application and used for bottle washing has higher bromate levels than filling water. As the results obtained, the water was treated with 1-1.3 ppm ozone and stayed for a day long. The bromate levels were measured between 12,2-12.68 ppb. In this study, the residual effect of the bromate levels of rincer water to filling water were examined and no statistically significant correlation was determined ($p > 0.05$). When the bottles of the filling water ozonized with 0.03-0.04 ppm and washed with rincer water, the bromate levels of the filling water were measured between 0.5-0.56 ppb.

The pH of the water samples with a temperature of $24 \pm 1^\circ\text{C}$ ozonized between 0.04-0.05 ppm and stayed for a day long. pH 9.2 ± 0.1 level of the samples were decreased to pH 8.5 ± 0.1 level with the change of the source water during ozonation and the bromate levels were measured. It was observed that pH reduction caused 20.6% of decrease in the bromate level ($p < 0.05$).

The water samples with a temperature of $24 \pm 1^\circ\text{C}$, and pH of 8.9 ± 0.1 ozonized between 0.03-0.04 ppm. Just after ozonation, these samples were exposed to UV₂₅₄-C 330, UV₂₅₄-C 400, UV₂₅₄-C 800 and ozonation levels were measured. Respectively, 25%, 21.6% and 20.26% of decrease for ozone levels was occurred after UV₂₅₄ application. Before and after UV₂₅₄ application, statistically significant changes occurred for ozone levels ($p < 0.05$). Also, before and after ozonation, these samples stayed for a day long. Then, bromate levels of the samples were measured again. According to the results, 20.5%, 16.6% and 15.9% of decrease for average bromate levels of the samples occurred, respectively. Statistically significant changes occurred for bromate levels of before and after UV₂₅₄ application ($p < 0.05$).

The water samples with pH 8.8, 8.5 and a temperature of $24 \pm 1^\circ\text{C}$ ozonized between 0.03-0.04 ppm and stayed for a day long. After one day, the bromate levels were measured. Moreover, just after ozonation, these samples were exposed to UV₂₅₄-C 800 and stayed for a day long. After a day, the bromate levels were measured again. According to the results, 40% and 35% of decrease for average bromate levels of samples which were exposed to UV₂₅₄-C 800 occurred ($p < 0.05$) respectively. Then, the difference of the decrease of the bromate levels were evaluated statistically. No statistically significant difference of bromate reduction related to different pH values were obtained by UV₂₅₄-C 800 application ($p > 0.05$).

1. GİRİŞ

İçme suyu kalitesinin insan sağlığı üzerine etkisinin bilinmesine rağmen yüzyıllar boyunca kirliliğe neden olabilecek spesifik kontaminantlar tanımlanamamıştır. Bu durum 19. yy 'da klorun içme suyu dezenfeksiyon kimyasalı olarak kullanılmaya başlaması ile birlikte değişmiştir. Klorlama işleminin kullanımı ile birlikte kolera, dizanteri ve tifo gibi birçok hastalığın oluşumunda ciddi oranda azalma meydana gelmiştir (Michalski ve Lyko, 2010). Amerika Birleşik Devletleri'nde tifo vakası sayısı 1900 yılında 25 bin iken ülke genelinde klorlama başlaması ile birlikte bu sayı düşmüştür. Bu nedenle klor ile dezenfeksiyon işlemi, dönemin önemli sağlık başarılarından biri olarak düşünülmektedir (Oğur ve diğ., 2004). 1970 yıllarında ise klorlama işleminin trihalometan, haloasetik asitler ve diğer kanserojen maddelerin oluşmasına sebep olduğu tespit edilerek ozonlama gibi alternatif proseslerin klorlama işleminin yerini alması çalışmaları hız kazanmıştır (Michalski ve Lyko, 2010).

Ozon, dezenfeksiyon özelliğinin yanında okside edici bir özellik göstermektedir (Gümüş ve Akbal, 2013; Oğuz ve Çelik 2001; Papageorgiou ve diğ., 2014; Uzun, 2011). Suda doğal olarak bulunan bromür iyonları ozon ile okside olarak bromat iyonunun oluşumuna neden olmaktadır (Xu ve diğ., 2012). Suda oluşan bromat konsantrasyonu; bromür iyonu konsantrasyonu, ozon dozu, reaksiyon süresi, bromür miktarı, pH ve organik madde miktarı parametrelerine bağlı olarak değişmektedir (Anon, 2007; Jarves ve diğ., 2007; Mandel ve diğ., 2012; Wisniewski, 2010).

Bromat iyonunun gastrointestinal iritasyon, depresyon, böbrek yetmezliği, mide bulantısı, istifra etme, karın ağrısı, anüri, diyare, hemolitik anemi, akciğer ödemi ve böbrek tümörü oluşumu gibi toksikolojik etkileri belirlenmiştir (Bhatnagar ve diğ., 2009; Ratpudki ve diğ., 2011; Xu ve diğ., 2012). Aynı zamanda bromat oluşumu mutajenik ve kanserojenik risk olarak belirtilmektedir (Wisniewski, 2013). Bu nedenle, bazı yaklaşımlar ile bromat konsantrasyonlarını düşürme çalışmaları yapılmaktadır. Bu yaklaşımlar; ozonlama prosesinden önce bromür ve doğal organik maddeler gibi bromat oluşumunu destekleyen parametreleri azaltmak; ozonlama işlemi süresince bromat oluşumunu ozonlama modifikasyonları ile engellemek ve

oluşan bromatı fiziksel veya kimyasal metotlar ile azaltmaktır (Wang ve diğ., 2010; Gong ve diğ., 2013).

Bu çalışmanın amacı, sağlık üzerinde önemli etkilere sahip bromat iyonlarının oluşumunu etkileyen parametreleri değerlendirip ozonlu su örneklerinde meydana gelen bromat miktarlarının pH, sıcaklık, temas süresi ve ozon dozu ile ilişkisini tespit etmektir. Çalışmada ayrıca, proses esnasında bromat oluşumunun nasıl kontrol altına alınabileceği çeşitli uygulamalar ile değerlendirilecektir. Çalışmada yapılacak tüm ölçümlerin doğru bir şekilde yürütülebilmesi için HPLC cihazında minimum düzeyde ölçüm yapılabilcek bir metot düzenlenmesi yapılacaktır.

2. LİTERATÜR

2.1 Ozonlama

Ozonlama işlemi 100 yıldan fazla bir süredir içme suyu için kullanılan bir prosestir. İçme suyu olarak kullanımına ilk kez 1906 yılında Nice (Fransa)'da başlanmıştır (Papageorgiou ve diğ., 2014). Ozonlama işlemi birçok durumda oksidan veya dezenfeksiyon amacı ile kullanılmaktadır. Kullanılan çoğu dezenfeksiyona karşı direnci olan *Cryptosporidium parvum* gibi mikroorganizmaların inaktivasyonunu sağlamaktadır (Wisniewski, 2010, 2013 in press). *Cryptosporidium oocysts* ve *Giardia* mikroorganizmaları üzerine de önemli düzeyde etkileri tespit edilmiştir (Jarves ve diğ., 2007). Ozon kullanımı ile mikroorganizmaların hücre zarındaki çift bağlı doymamış lipidler etkilenmektedir. Gram negatif bakterilerdeki lipoprotein ve lipopolisakkarit tabakaları etkilenerek hücre zarı geçirgenliğini değiştirerek lizis oluşumuna sebep olmaktadır. Ozon aynı zamanda mikroorganizmaların genetik yapılarında da değişime sebep olmaktadır. Gram pozitif bakteriler, hücre duvarında daha fazla peptidoglukan tabakasına sahiptir. Bu nedenle, glikozamin ozonla hızlı reaksiyona girerken glikoz degradasyonuna karşı kısmen direnç göstermektedir (Kuşcu ve Pazır, 2004).

Ozon dezenfeksiyon özelliğinin yanında, ayrıca tat ve koku bileşenlerini, pestisitleri, organik mikro kirlilikleri, demir ve mangany oksidize edici özellik göstermektedir (Arvai ve diğ., 2012; Jarves ve diğ., 2007; Papageorgiou ve diğ., 2014). Koagülasyon proseslerinin verimliliğini arttırmaya yardımcı olmakta ve organik bileşenleri oksidize ederek filtrasyondan geçebilecek biyobozunur bileşenler haline getirebilmektedir (Papageorgiou ve diğ., 2014). Ozon kullanımı ayrıca trihalometan oluşma potansiyelini de azaltmaktadır (Arvai ve diğ., 2012).

Ozon molekülünün özelliklerine bakıldığında, medikal anlamda uygun dozda kullanımının güvenli, etkili ve yan etkisiz olduğu düşünülmektedir. Diğer taraftan ozonun doğru dozda kullanılmadığı takdirde özellikle solunum sistemi için oldukça toksik bir molekül olduğu bildirilmiştir. OHSa terapötik amaçla ozon kullanımının güvenlik limitlerini 8 saat/gün' de 0,06 ppm; 15 dakika/5-7 gün' de 0,3 ppm olarak

belirlemiştir. Diş çürüğü tedavisinde ozon kullanımının invaziv olmayan yaklaşımların amacına hizmet edebileceği düşünülmektedir (Atabek, 2014). Ozonun toksik olmayan dozları ile medikal anlamda farklı çalışmalarda çalışılmıştır. Antiseptik özelliği ve oksijen metabolizmasına etkileri nedeniyle diyabet ve komplikasyonlarında kullanılarak pozitif sonuçlar elde edilmesine yardımcı olmuştur. Bakteriler, bakteri sporları, virüsler, mantar ve mantar sporları karşısında antimikrobiyal ajan olarak güçlü ve hızlı bir şekilde etki göstermiştir (Ali, 2013). Ozonun medikal anlamda kullanımı insan sağlığına zarar vermeyecek terapötik dozlar etki mekanizmasına göre sınıflandırılmıştır. Düşük dozlar, bağışıklık sistemi düzenleyici olarak, orta düzeydeki dozlar diyabet, ateroskleroz, KOAH, parkinson sendromu, alzheimer ve bunama benzeri kronik dejeneratif hastalıklarda ve yüksek dozlar ise ülserde veya enfekte yaralarda uygulanmaktadır (Anon., 2010).

Ozon gazı uygulaması yeni kesilmiş paprika biber gibi farklı gıdalarda da çalışılmıştır. Paprika biberde ozon gazı uygulaması yapılan bir çalışmada, *E. coli* O157, *Salmonella* Typhimurium ve *L. monocytogenes* mikroorganizmalarının popülasyonlarında sırasıyla 2,89 log CFU/g, 2,56 log CFU/g ve 3,06 log CFU/g oranlarında azalma meydana gelmiştir (Alwi ve Ali, 2014). Ozon gazı farklı bir çalışmada hurma ağacı meyvelerinde uygulanmış ve 2000 ppm dozundaki ozonun 8 saatlik uygulama süresi ile birlikte optimum dezenfeksiyon özelliği tespit edilmiştir (Shaghaghian ve diğ., 2015). Ayrıca meyvelerin ozonlu su ile yıkanmasının da ozonlu gaz uygulamasına alternatif olduğu yapılan bir çalışmada belirtilmiştir (Bataller ve diğ., 2012). Ozonlama uygulaması aynı zamanda ambalajlama işlemlerinde, kuru gıdalarda, et endüstrisinde, meyve ve sebze endüstrisinde kullanılmaktadır. Farklı dozlardaki uygulamalarının farklı sonuçlar ortaya çıkardığı belirtilmektedir (Ekici ve diğ., 2006).

Ozon kararlı oksijen molekülünün parçalanması ile oluşur. Parçalanmış oksijen atomları daha sonra ozon oluşturmak için moleküler oksijenle birleşir. Oksijenin allotropik bir şekli olan ozon (O_3) özel bir oksidasyon maddesi olup, yaklaşık olarak 143 kJ/mol enerjiye sahiptir. Oksijenin sahip olduğu enerjiden daha fazla bir enerji içermektedir. 2960 joule enerji, 1 g ozon üretebilmek için gereklidir (Oğuz ve Çelik 2001). Thomas Andrews, ozonun sadece oksijenden oluştuğunu belirtmiştir. 1863 yılında Soret 3 oksijen molekülünden 2 ozon molekülü oluştuğunu tespit ederek ozon ile oksijen arasındaki ilişkiyi açıklamıştır. Ozonun oluşumu endotermik bir olaydır: $3O_2 \leftrightarrow 2O_3 \Delta H_f^0 (1 \text{ atm}) = +284,5 \text{ kJmol}^{-1}$ (Perincek, 2006).

Ozon birçok organik madde ile reaksiyona girecek kadar güçlü bir oksidan olup sularda oksitleme gücü, pH ve reaksiyon süresine bağlıdır. Aynı zamanda organik maddelerin karbon bağlarını parçalayarak aromatik halkayı kırmaktadır. İçme suyundaki potansiyel kontaminantların giderilmesi için uygulanan ozonlama daha çok diğer arıtma metotlarıyla kombine edilerek uygulama alanı bulmaktadır (Gümüş ve Akbal, 2013). Ozon reaksiyonlarının daha hızlı gerçekleşebilmesini sağlamak için AOP'ler kullanılmaktadır. Ozon dekompozisyonunu sağlayarak hidroksil radikallerin sayısını arttırmak için uygulanan hidrojen peroksit, kullanımı yaygın olan AOP'lerden biridir (Arvai ve diğ., 2012).

Ozon, suda direkt moleküler ozon (O₃) olarak kompleks yapılar oluşturarak ve/veya ozonun parçalanma ürünü olan hidroksil radikallere aracı olarak iki farklı mekanizma ile yükseltgen etki gösterir. Moleküler ozon ve hidroksil radikalının suda oluşma miktarı, ortamın pH'sına bağlıdır. Asidik ortamda etkili yükseltgen tür moleküler ozon iken, daha yüksek pH'larda radikal türleri baskındır (Uzun, 2011). Yüksek alkalinite ortamında ozon yıkım reaksiyonu ve hidroksil iyonlarının oluşumu, denklem 2.1'de gösterilmiştir (Shaghaghian ve diğ., 2015). Hidroksil radikali, moleküler ozona göre daha güçlü yükseltgendir. UV ışını veya hidrojen peroksit kullanılması da radikal türün baskın olmasına neden olur. 1 mol ozon 1,5 mol hidroksil radikali oluşturur (Uzun, 2011).



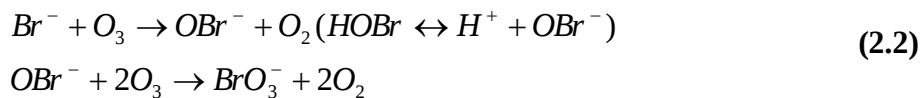
Fakat, ozon kullanımı aynı zamanda bromür iyonu içeren sularda aldehit, oksiasit, karboksil asit ve bromat gibi bromlu yan ürünler ortaya çıkartmaktadır (Arvai ve diğ., 2012). Ayrıca, bromür iyonu içeren sularda ozon kullanımı sonucu; trikolorometan, haloasetik asitler, ve diğer ilgili DBP'lerin oluşumu tespit edilmiştir (Zhang ve diğ., 2015). Bromür iyonu içeren suyun ozonlanmasından sonra dibromoasetonitril ve yirmi halojenize olmayan DBP tespit etmiştir (Kirisits ve diğ., 2000). Hidrojen peroksit gibi AOP kullanımı, bir yandan ozon oksidasyonunu sağlayıp daha hızlı reaksiyonlar elde edilmesini sağlarken, diğer yandan bromlu yan ürünlerin oluşumuna neden olmaktadır (Arvai ve diğ., 2012).

Ozon teknolojisinin geçmiş yıllarda gıda endüstrisinde kullanımının sınırlı olmasının nedeninin ozon jeneratörlerinin hantal ve pahalı olmasından kaynaklandığı belirtilmekteydi. Fakat günümüzde gelişen teknoloji ile birlikte yeni jeneratörlerin daha küçük olarak dizayn edilmesiyle birlikte ozon jeneratörlerine daha sık rastlamak ve büyük modifikasyonlar yapılmadan, küçük bir alana sistem kurmak mümkün olmaktadır (Ekici ve diğ., 2006).

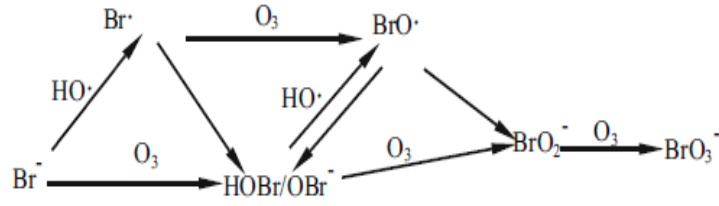
2.2 Suda Bromat Oluşumu

Bromat (BrO_3^-) kimyasalı sulara doğal olarak bulunan bir kimyasal değildir. Fakat doğal kaynak sularında doğal olarak bulunan bromür (Br^-) ve amonyak iyonunun (NH_4^+) varlığında ozonlama prosesi süresince oluşmaktadır. Bromür iyonları yeraltı sularında ve yüzey sularında çok düşük seviyelerden 800 ppb ($\mu\text{g/L}$) seviyelerine kadar olan bir skalada değişebilmektedir. Bazı durumlarda ise bu değer 2 mg/L hatta 4 mg/L konsantrasyonlarına ulaşabilmektedir. Bromürün sulara bulunmasının temel nedeni, toprak gibi bir substrat materyal ile etkileşimidir (Wisniewski, 2013). Bromür bromat oluşumunun öncü iyonudur. Bromürün sulara bulunmasının kaynağı, insan kaynaklı etkenler ve doğal etkenlerdir. İnsan etkileri; pestisitler, ilaçlar, benzin atıkları ve su arıtım sistemleridir (Kumar ve diğ., 2011).

Bromat kimyasalı, moleküler ozonun (O_3) ve/veya hidroksil radikalın ($\text{OH}^\bullet$), bromür iyonunu hipobromöz asite (HOBr) ve/veya hipobromit radikaline ($\text{BrO}^\bullet$) ve daha sonra bromat iyonuna oksidize etmesi süreci ile oluşmaktadır (Xu ve diğ., 2012). Bromat oluşumunun moleküler yolla direk oluşumu ve radikallerle direkt olmayan oluşumu denklem 2.2 ve 2.3'de gösterildiği şekildedir (Anon, 2007). Bromat oluşumunun artışı, bromür konsantrasyonunun fonksiyonu ve ozon miktarı ile temas süresi çarpımı olarak verilmiştir (Kumar ve diğ., 2011). Bromat suda çözünübilirliği ve inert olması sebebi ile su sistemlerinden uzaklaştırılması güç olan bir kimyasaldır (Ding ve diğ., 2010).



Bromür iyonu ile bromat oluşumunun moleküler ozon (O₃) ve hidroksil radikal yolları Şekil 2.1’de gösterildiği gibidir.



Şekil 2.1 : Moleküler O₃ ve hidroksil radikal yolları ile bromat oluşumu (Lin ve diğ., 2014).

Suda oluşan bromat konsantrasyonu; bromür iyonu konsantrasyonu, ozon dozu, reaksiyon süresi, bromür miktarı, pH ve organik madde miktarı parametrelerine bağlı olarak değişmektedir (Anon, 2007; Jarves ve diğ., 2007; Mandel ve diğ., 2012; Wisniewski, 2010). Yapılan bir çalışmada, ozonlama sonucu azalan bromür değerleri incelenerek oluşan bromat oluşumu yönünden iyon kromatografisi ile incelenmiştir. Çalışma sonucu ozonlama öncesi ve sonrası incelenen parametreler ile birlikte serbest bromür miktarlarındaki azalma görülmüştür. Ozonlama ile toplam bromürdeki % azalma değerleri %7 ile %85 arasında hesaplanmıştır. Bu azalmanın nedeni olarak, bromat oluşumu gösterilmiştir (Taşkın ve diğ., 2007). Bromür iyonlarının bromat iyonlarına maksimum dönüşümü denklem 2.4’de gösterildiği gibidir. Çevirim katsayısı olan 1,6 değeri bromat iyonlarının moleküler ağırlığının (127,9 g/mol) bromür iyonlarının moleküler ağırlığına (79,9 g/mol) oranıdır (Anon, 2007).

$$\text{Br}^- \times 1,6 = \text{BrO}_3^- \quad (2.4)$$

Yapılan bir çalışmada sulardaki mayıs, haziran ve aralık aylarındaki bromür değerleri takip edilerek yıl boyunca bromür değerinde değişimler meydana geldiği ve bu değişimin doğrudan bromat oluşumunu etkilediği tespit edilmiştir (Arvai ve diğ., 2012).

Bromat oluşumu, ozonlama yapılan sularda görüldüğü gibi, aynı zamanda bromür iyonu varlığında klorlama yapılan sularda da az miktarda görülmektedir. Yapılan bir çalışmada, 5 mg/L klor uygulaması yapılan bir içme suyunda bromür iyonunun %1,3 oranından daha az bir oranda bromat iyonuna dönüşümü tespit edilmiştir (Fang ve diğ., 2014).

2.3 Bromat Toksisitesi

Bromür iyonunun tek başına insan sağlığı üzerinde olumsuz bir etkisi görülmemiştir. Fakat bromat oluşumu mutajenik ve kanserojenik risk olarak belirtilmektedir (Wisniewski, 2013). Toksikolojik semptomları gastrointestinal iritasyon, depresyon ve böbrek yetmezliği olarak belirtilmiştir (Xu ve diğ., 2012). Ozonlama prosesinde dezenfeksiyon yan ürünü olarak ortaya çıkan bromat kimyasalı, genotoksik kanserojen olarak değerlendirilmektedir (Ding ve diğ., 2010). Bromat aynı zamanda mide bulantısı, istifra etme, karın ağrısı, anüri, diyare, hemolitik anemi ve akciğer ödemi gibi bazı toksik etkilere sahiptir (Bhatnagar ve diğ., 2009). Bromatın nörotoksik oluşumları tetiklediği; yüksek dozlarındaki kullanımının duyma kaybı ve kulak salyangozunda doku zedelenmesine sebep olduğu belirtilmektedir. Fakat bu etkilerin, insanın günlük tükettiği su miktarından çok daha fazla oranda bromat maddesine maruz kaldığında ortaya çıktığı tespit edilmiştir (Crofton, 2006). Bromat içeren suyun laboratuvar koşullarında hayvanlar tarafından tüketilmesi ile birlikte, hayvanlarda böbrek tümörlerinin olduğu gözlenmiştir (Ratpudki ve diğ., 2011). Çeşitli hayvanlarda yapılan deneyler bromatın hayvanın genetik materyaline zarar vererek kanser oluşumunu tetiklediğini göstermiştir (Jarves ve diğ., 2007). Risk değerlendirmesinin yapıldığı bir çalışmada, in vivo olarak çalışılmış ve bromat iyonunun su tüketimi ile genotoksik etkileri değerlendirilmiştir. Yapılan çalışma sonucu, DNA içinde 8-oxodeoxyguanosine (8-oxoG) oluşumunun ve mikro çekirdek üretiminin genotoksik etkilere sebep olduğu tespit edilmiştir (Bull ve Cotruvo 2013; Cantor ve diğ., 2006).

USEPA her gün 2 litre 5 ppb bromat içeren su tüketiminin neden olacağı kanser riskini 10^{-4} olarak belirtmiştir. Bu oran, belirtilen konsantrasyonda her gün su tüketimi gerçekleştirildiğinde her 10,000 kişiden bir kişinin kanser olma riskini göstermektedir (Wisniewski, 2013). USEPA bromat iyonunun oral yolla alındığı durumlarda potansiyel kanserojen olarak tanımlayarak, içme sularındaki MCL değerini 10 ppb olarak belirlemiştir. Çin'de içme suyu ve doğal mineralli su sanitasyon standardı için MCL değeri 10 ppb olarak belirlenmiştir. WHO bromat iyonunu grup 2B kanserojen olarak tanımlamıştır (Xu ve diğ., 2012). USEPA, bromat için MCL değerini 0 olarak hedeflenmesini tavsiye etmektedir (Bensalah ve diğ., 2013; Bonacquisti, 2006). Türkiye'de ise 'İnsani tüketim amaçlı sular hakkındaki yönetmelik' ile birlikte MCL

değeri tekniğine uygun ozonla zenginleştirilmiş hava yöntemi kullanılan doğal kaynak sularında 3 ppb olarak belirlenmiştir (Anon, 2013). AWWA suda bulunan bromür iyonu konsantrasyonunun 100 ppb altında olması gerektiğini belirtmiştir (Bonacquisti, 2006).

2.4 Bromat Kontrol Çalışmaları

Bromat konsantrasyonunu düşürmeye yönelik 3 temel yaklaşım oluşturulmuştur. İlk yaklaşım bromür ve doğal organik maddeler gibi bromat oluşumunu destekleyen parametreleri ozonlama prosesinden önce azaltmaktır. İkinci yaklaşım ozonlama işlemi süresince bromat oluşumunu ozonlama modifikasyonları ile engellemektir. Üçüncü yaklaşım ise oluşan bromatı fiziksel veya kimyasal metotlar ile azaltmaktır (Gong ve diğ., 2013; Wang ve diğ., 2010).

2.4.1 Bromür kontrolü

Bromat kontrolünü sağlama çalışmalarında, bromür iyonu konsantrasyonu düşürme uygulamalarına odaklanmak, ilk opsiyon olarak düşünülmemektedir. Bunun nedeni ise sularda bromür iyonunun düşük seviyelerde olması ve bu düşük seviyelerdeki bromatı çıkaracak maliyet olarak uygun teknolojilerin olmamasıdır (Kimbrough ve diğ., 2012).

Bromür konsantrasyonunu düşürmek amacı ile yapılan çalışmalardan birinde, Donnan diyaliz yöntemi kullanılarak Selemion AMV (Asahi Glass) ve Neosepta ACS (ASTOM Corp.) membranlarında meydana gelen anyon değişimleri incelenmiştir. Bromür seviyeleri IONPAC AS9-HC analitik kolona sahip DIONEX ICS 1000 iyon kromatografisi ile ölçülerek %86-91 arasında bir azalma meydana geldiği görülmüştür. Bu azalma membran çeşidine ve anyon değişimini sağlamak amacı ile kullanılan tuz oranına bağlı olarak değişiklik göstermiştir (Wisniewski, 2013). Farklı bir çalışmada GAC kullanımının bromür miktarını %38,5 oranında azalttığı tespit edilmiştir (Zhang ve diğ., 2015). Bromür iyonunun azaltılmasının çalışıldığı diğer bir çalışmada elektroliz yöntemi ile bromür iyonunun %45 oranında uzaklaştırılması sağlanmış olup, akabinde bromat seviyelerinin de azaldığı tespit edilmiştir (Kimbrough ve diğ., 2013). Bromür iyonunun azaltılmasının bromat oluşumunu engellemede en etkili yol olduğu tezi ile yapılan bir başka çalışmada gümüş yüklü gözenekli karbon küreler ile adsorpsiyon işlemi yapılarak aynı ortam koşullarında pH 7 değerindeki sularda 20 °C'de %80; 25 °C'de %94 oranında bromür oranının

azaltıldığı tespit edilmiştir. 25 °C’de pH 5 değerindeki suda ise %98 oranında bromür oranının azaltıldığı tespit edilmiştir (Gong ve diğ., 2013). Elektroliz ve uçurma işlemlerinin kombinasyonu uygulaması yapılarak bromür iyonu konsantrasyonunun değerlendirildiği bir çalışmada ise, bromür iyonu DIONEX DX-500 iyon kromatografisi ile ölçülmüş, bu uygulama ile konsantrasyonun azaldığı görülmüştür. Çalışmada aynı zamanda bromat iyonu da ölçülmüş olup, bromat konsantrasyonunda azalma görülmesine rağmen bu azalmanın bromür iyonu ile aynı düzeyde olmadığı tespit edilmiştir (Kimbrough ve diğ., 2012).

2.4.2 Proses kontrolü

Ozonlama sonucu bromat oluştuktan sonra, bromatı giderme işlemi güçtür (Anon, 2007; Li ve diğ., 2015). Bu nedenle ozonlama prosesi süresince bromat oluşumunu önleme çalışmaları istenen sonucun daha fazla elde edilmesini sağlamaktadır (Li ve diğ., 2015).

Proses esnasında bromat önleme yöntemleri olarak; UV ışınlama, hidrojen peroksit (H_2O_2) ilavesi ve bu yöntemlerin kombinasyonları kullanılmıştır. Yapılan bir çalışmada, bu yöntemlerin ve kombinasyonlarının uygulandığı süre boyunca bromat oluşumu tamamen (%100) engellenmiştir (Kishimoto ve Nakamura, 2012).

UV uygulamasının oluşan bromatı giderme etkisinin yanı sıra, ozonlama ile birlikte kullanımının etkili sonuçlar ortaya çıkardığı belirtilmiştir. Yapılan bir çalışmada, UV₂₅₄ ile ozonlama işlemi aynı anda uygulandığında, bromat değerinde sadece ozonlama uygulaması yapılan örneğe göre daha az oranda bromat olduğu tespit edilmiştir. Aynı çalışmada UV₁₈₅ dalga boyu uygulaması sonucunda bromat değerinde daha fazla azalma meydana geldiği tespit edilmiştir (Ratpudki ve diğ., 2011). Literatürde, kapasitesi uygun doğru tasarlanmış bir UV cihazının, montaj noktası da uygun belirlenmiş ise, istenmeyen yan etkiler oluşturmada güvenli bir uygulama sağlayabildiği belirtilmiştir. UV dozu seçimi bu etkinlik açısından temel kriter olarak verilmiş olup; UV dozunun UV yoğunluğu ve temas süresi ile ilişkili olduğu belirtilmiştir (Aydın, 2009).

Bir başka proses esnasında yapılan bromat minimizasyonu çalışmasında, ozonlama prosesi boyunca çeşitli konsantrasyonlarda amonyak eklenmesinin sonuçları değerlendirilmiştir. Bromat ölçümleri ppm düzeyinde DIONEX ICS 3000 iyon kromatografisi (IC-CD) cihazı ile ölçülmüştür. Çalışmada; 0,1, 0,5, 1,0 ve 1,5 ppm

konsantrasyonlarındaki amonyakların sırasıyla eklenmesi sonucunda oluşan bromat konsantrasyonlarının azaldığı ve 1,5 ppm değerinde amonyak ilave edilmesi ile birlikte bromat oluşumunun engellendiği görülmüştür (Tawabini ve Zubair, 2011). Amonyak ilave edilmesi başka bir çalışmada bromat oluşumunu %80 oranında azaltmıştır. Amonyak hipobromöz asit ile reaksiyona girerek tepkimenin oluşumunu engelleyici özellik göstermektedir (Liu ve diğ., 2014).

Proses esnasında bromat azaltma çalışmalarından birisi de hidrojen peroksit kullanımı üzerine yapılmıştır. Bu çalışmada ozonlama ile hidrojen peroksit kullanımının sadece ozon kullanımına göre daha düşük düzeylerde bromat oluşumuna sebep olduğu tespit edilmiştir. Fakat aynı zamanda hidrojen peroksit kullanımının çalışıldığı diğer çalışmalarda çelişkili sonuçlar elde edildiği belirtilmiştir. Çalışmada hem direk ozonun meydana getirdiği hem de hidroksil iyonlarının oluşturduğu bromat seviyelerinin önemli olduğu vurgulanmıştır (Arvai ve diğ., 2012). 0,4 mg/L ozon dozu uygulamasının yapıldığı, 50 mg/L bromür konsantrasyonuna sahip sularda uygulanan hidrojen peroksit kullanımı bir çalışmada bromat oluşumunu arttırmıştır (Liu ve diğ., 2014). Yapılan başka bir çalışmada, elektroliz işleminin ve elektroliz-ozon-hidrojenperoksit sisteminin bromat seviyesini önemli bir derecede azaltmak için kullanılabilir olduğu belirtilmiştir. Belirtilen sistemdeki hidrojenperoksit, ozon jeneratörü atık O₂ gazına düşük bir akım verilmesi ile elektrokimyasal olarak üretilmiştir. Bu yöntem ile bromat seviyesi 10 ppb düzeyinden daha az seviyelere düşürülmüştür (Li ve diğ., 2015).

2.4.3 Oluşan bromatı azaltma

Bromat, suda oluştuktan sonra giderilmesi oldukça zor olan bir iyondur (Li ve diğ., 2015). Oluşan bromatı giderme çalışmaları bromat oluşmadan önce yapılan çalışmalardan sonuç alınmadığı takdirde son çözüm olarak uygulanmaktadır (Anon., 2009). Oluşan bromatı azaltma yöntemleri olarak Fe⁰ ve Fe⁺² iyonları kullanımı, GAC kullanımı, iyon değişim yöntemi, ters ozmos membran kullanımı, UV ışınlaması, yüksek enerjili elektron ışınlaması gerçekleştirilmiştir. Fakat bu uygulamaların yüksek operasyonel ve bakım maliyetleri nedeni ile ticari ölçekte uygulanabilirlikleri düşüktür (Bhatnagar ve diğ., 2009).

UV uygulamasının oluşan bromat düzeylerine etkisi, dalga boyu, UV dozu, ve UV lamba tipi ile ilişkilendirilmiş olup, bir çalışmada, ≤200 nm düzeylerindeki

dalgaboyuna sahip olan UV lambalarının 254 nm düzeylerindeki dalgaboyuna sahip olan UV lambalarına göre bromat azaltma konusunda daha etkili olduğu belirtilmiştir. Bunun durumun nedeni olarak, 254 nm üzerinde dalgaboyuna sahip UV lambalarının absorpsiyonunun daha düşük olması gösterilmiştir. UV dozunun artması ile (daha yüksek UV yoğunluğu veya temas süresi) bromat çıkarımının daha etkili olduğu ve aynı UV dozuna sahip UV lambaların bromat azalma düzeyleri kıyaslandığında ise, 200 nm altında dalgaboyuna sahip UV uygulanması ile daha etkili bromat çıkarımı sonuçları elde edildiği belirtilmiştir (Ratpudki ve diğ., 2011). Yapılan çalışmalarda; dozu 23 ile 228 mWs/cm² arasında değişen UV₂₅₄-L kullanılarak bromat konsantrasyonunda %3–38 arasında azalma, dozu 60 ile 550 mWs/cm² arasında değişen UV₂₅₄-M kullanılarak bromat konsantrasyonunda %7–46 arasında azalma meydana geldiği belirtilmiştir (Bensalah ve diğ., 2013). UV₂₅₄-L ve UV₂₅₄-M uygulamalarının değerlendirildiği bir başka çalışmada bu uygulamalar ile birlikte, bromatın tamamen bromür iyonuna dönüştürülerek sudan çıkarıldığı belirtilmiştir. Bu işlem için UV₂₅₄-M uygulamasının temas süresinin daha kısa olduğu belirlenmiştir (Jung ve diğ., 2014). UV uygulamasının değerlendirildiği farklı bir çalışmada, UV₂₅₄ nm dalgaboyu ile SO₃²⁻ dozajlamasının birlikte uygulanması, yüksek oranda bromat çıkarımı sağlamıştır (Liu ve diğ., 2014).

Yapılan bir çalışmada, GAC kullanımının adsorpsiyon özelliği ile bromat miktarını azalttığı belirtilerek, bromat miktarını %73,2 oranında azalttığı tespit edilmiştir (Zhang ve diğ., 2015). Farklı bir çalışmada ise GAC kullanımı ile bromat değerindeki azalma oranı %95 olarak belirtilmiştir (Konsova, 2009).

İyon değişimi yöntemi kullanılan bir çalışmada, bromat değeri UV mini 1240 spektrofotometre ile ppm (µg/L) düzeyinde ölçülünerek Donnan diyaliz anyon değişim membranı ve elektrodializ-anyon/katyon değişim membranı ile bromat düzeylerindeki azalma incelenmiştir. Bu çalışma sonucunda Donnan diyalizin bromat çıkarımı için daha verimli (%100) olduğu ve iyon transferi için ek bir enerji harcanmadığı tespit edilmiştir (Wisniewski, 2011).

Bir başka çalışmada Boron-Doped diamond elektrot kullanılarak elektro katalitik indirgeme işlemi uygulanarak bromat değeri iyon kromatografisi (Dionex, ICS-1000) ile ppb düzeyinde ölçülenmiş ve bromat seviyelerindeki azalma incelenmiştir. Voltajın etkinliği gözlemlenerek 1 V uygulanarak 2 saatte yaklaşık %90 oranında

bromatı azaltılmıştır (Ding ve diğ., 2010). Bromat kontrolü için elektrokimyasal çalışmanın yapıldığı çalışmanın birinde ise bromat değeri iyon kromatografisi (DIONEX 4500i) ile ölçümlenmiş -1,8 V uygulanarak maksimum miktarda bromat azalması tespit edilmiştir (Matziaris ve diğ., 2013). Suda oluşan bromatı hızlı yöntemlerle giderme çalışmaları da elektrolitik akış hücreleri ile sonuç vermiştir. Yapılan çalışmada, farklı elektrotlar ve elektrolitler kullanılarak farklı oranlarda bromat miktarlarında azaltma işlemleri gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal çalışmaların oluşan bromatı giderme konusunda uygulanabilir olduğu belirtilmiştir (Kishimoto ve diğ., 2012).

Farklı bir çalışmada nano kristal-akaganeita (β -FeO(OH) kaplanmış kuvars kumu (CACQS) kullanılarak adsorption yöntemi uygulanarak bromat değeri iyon kromatografisi (IC1010, Shanghai Tianmei Science Instrument Co., Ltd., China) ppb düzeyinde ölçümlenmiş ve bromat seviyelerine etkileyen parametreler tespit edilmiştir. Bu çalışmada pH etkisi çok fazla olmamakla birlikte sıcaklığın bromat konsantrasyonu ile ters orantılı olduğu sonuçlarına ulaşılmıştır (Xu ve diğ., 2012).

Başka bir çalışmada ise, batı sahillerinden gelen yeraltı sularında doğal olarak bulunan bromür iyonunun fazla olması nedeniyle ozonlama prosesi ile birlikte bromat oluşumunun fazla olduğu belirtilmiştir. Ozonlama esnasında bromat oluşumunun minimize edilmesi ters ozmos ile çalışılmış olup, ters ozmos sisteminin %96 oranında bromat iyonlarının çıkarımında etkili olduğu tespit edilmiştir (Gyparakis ve Diamadopoulos, 2007).

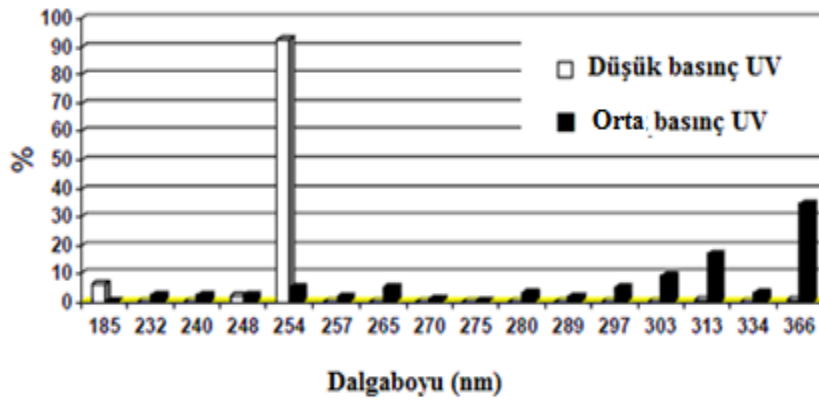
2.5 UV Uygulaması

Elektromanyetik radyasyonun başlıca kaynağı güneş olup dünyayı sürekli etkilemektedir. Gama ışınları, X ışınları, UV ışınları, görünür ışık, infrared ışınlar, mikrodalgalar ve radyo dalgaları elektromanyetik radyasyonu oluşturmaktadır. UV radyasyon görünür ışıdan kısa, X ışımından uzun dalga boyuna sahip (yaklaşık 10-400 nm) bir elektromanyetik radyasyondur. UV radyasyon, dalga boyuna göre; uzak-UV (10-200 nm) ve yakın-UV (200-380 nm) olarak ikiye ayrılmaktadır (Özkütük, 2007).

UV ışınlarının dezenfeksiyon özelliği 1900 yıllarında gözlemlenmesine rağmen ticari olarak kullanılabilir lambaları 1940 yıllarında üretilmiştir (Anon, 2007). Günümüzde

yaygın olarak kullanılan ‘‘civa buharlı’’ UV lambaların içinde özel inert bir gaz ve katı formda civa mevcuttur. Çalışma mekanizmasında öncelikle inert gaz ısıtılır. Civanın buharlaşması, ardından iyonlaşarak tüp içine dağılması sağlanır. Elektrotların elektron yayması ile birlikte elektronlar arasındaki potansiyel farkı (volt) elektronlar tüp içinde bir elektrottan diğerine ve akış yönü sürekli değiştirilerek yüksek hız ve yoğunlukta hareket etmeye başlaması sağlanır. Elektronlar civa iyonları ile çarpışarak enerji seviyelerini yükseltir. Civa iyonları aldıkları enerjiyi, UV ışınlarını yayarak deşarj ederler (Aydın, 2009).

UV-C dalga boyu 200 ile 280 nm aralığında olan ışınları içermektedir (Özkütük, 2007). Şekil 2.2’de gösterildiği gibi 254 nm düşük basınçlı UV kullanımı ile yüksek oranda UV yoğunluğu (%) elde edilmektedir. (Anon, 2007).

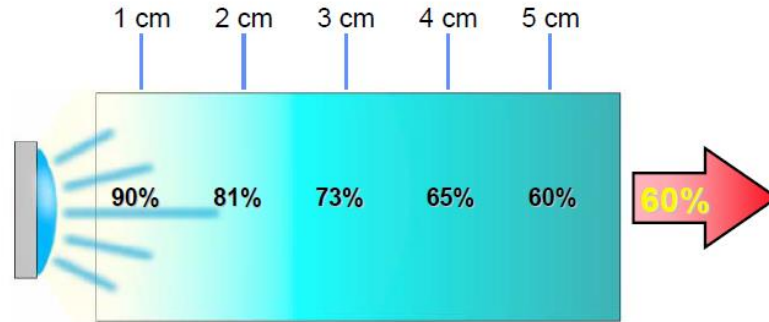


Şekil 2.2 : UV lambalarının relatif enerji yoğunluğu ve dalga boyu dağılımı (Anon, 2007).

254 nm dalgaboyuna sahip UV ışınları endüstriyel anlamda dezenfeksiyon amacı ile yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu dalga boyuna sahip yüksek enerjili UV lambaları mikroorganizma içerisindeki DNA’yı oluşturan nükleotidler tarafından absorbe edilerek DNA zincirini tahrip etmektedir (Aydın, 2009). UV ile dezenfeksiyon, UV-C ile yapılarak, su ve hava temizleme işleminde ve gıdaların ve malt ürünlerinin işlenmesi esnasında ortaya çıkan atık suların dezenfeksiyonunda, içme suyu, süt ve meyve suyu üretiminde kullanılmaktadır (Ünlütürk ve diğ., 2010).

UV uygulamasının bromat düzeylerine etkisi; dalga boyu, UV dozu ve UV lamba tipi ile ilişkilendirilmiştir (Ratpudki ve diğ., 2011). UV dozu, UV ışın yoğunluğu ve temas süresine bağlıdır (Aydın, 2009). UV reaktöründeki UV ışın yoğunluğu (W/m^2), kullanılan UV lambanın ışın üretim verimi ile birlikte suyun UV ışın geçirgenliği $UV-T_{(1cm)}$ değerine bağlıdır. $UV-T_{(1cm)}$ parametresi, 1 cm kalınlığındaki suyun 254 nm

dalgaboylu UV-C ışınlarını hangi oranda geçirebildiğini göstermektedir (Anon, 2007; Aydın 2009). UV- $T_{(1\text{cm})}$ değeri 254 nm'ye ayarlanmış bir spektrofotometre ile % olarak ölçülebilmektedir. Doğal kaynak sularında bu değer %96-%92 skalasıdır (Aydın, 2009). UV uygulamasının etkin olması için UV- $T_{(1\text{cm})}$ değerinin %70 üzerinde olması ve su bulanıklık seviyesinin 1 NTU değerinden düşük olması gerekmektedir (Anon, 2007). UV ışın yoğunluğu stabil kabul edilse de Şekil 2.3'de gösterildiği gibi su içine girdikten sonra ne kadar ilerleyebileceği ve ilerlerken gücünden ne oranda kaybedeceği suyun UV- $T_{(1\text{cm})}$ değerine bağlıdır (Aydın, 2009).



Şekil 2.3 : UV ışın yoğunluğunun su içinde ilerlerken azalışı (Aydın, 2009).

En az elektrik enerjisi harcayarak en fazla miktarda UV ışını üreten, monokromatik olan ve uzun süre hizmet veren UV lamba, kullanım için uygun bir UV lambadır (Aydın, 2009). Düşük basınç UV'leri 254 nm dalgaboyu alanında monokromatiktir (Anon, 2007).

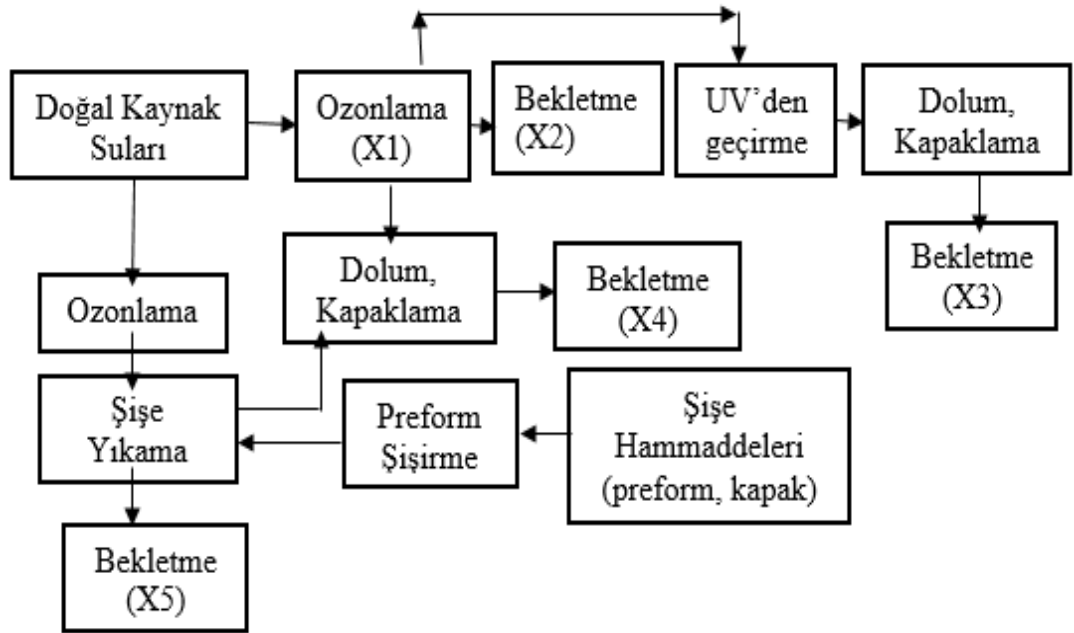
3. MATERYAL VE METOT

3.1 Amaç

3.1.1 Su örnekleri

Ozonlu su örnekleri elde etmek için 10-11 ppb skalasında bromür değerleri içeren, 0,03 NTU bulanıklık düzeyindeki, toplam organik karbon değeri <1 mg/L olan farklı pH değerleri (8,5-9,2)'ne sahip farklı koordinatlardaki doğal kaynak su örnekleri Sandras Dağı/Köyceğiz mevkiinden temin edilmiştir. Dolum su örnekleri, ozon jeneratöründen (Steelhead CD2000) ve rinser (ozonlu yıkama) örnekleri ozon jeneratöründen (TOGC13 XIS-MS) geçirilerek oluşturulmuştur.

Örnekleme Şekil 3.1'de gösterildiği gibi farklı aşamalar ile yapılmıştır. İlk numuneler, bekletme yapılmadan ozonlama operasyonu hemen sonrası örneklenmiştir. Bekletme yapılan diğer numuneler ise sırasıyla; ozonlama yapılan, UV₂₅₄'den geçirilen, rinser suyu ile şişesi yıkanıp ozonlu su dolumu gerçekleştirilen su örnekleri ve son olarak yine bekletme yapılan rinser su örnekleridir. Numuneler PET şişelere alındıktan hemen sonra LDPE/HDPE kapaklar ile kapatılmıştır.



Şekil 3.1 : Ozonlu su örnekleri hazırlama akış şeması.

3.1.2 Bromat analizi materyalleri

Çalışmada suda bromat tayini Shimadzu iyon kromatografisi sistemi (UV/VIS spektrofotometrik dedektör) ile gerçekleştirilmiştir. Bu sistemde Phenomenex Star Ion A300 HC kolon (California, USA) kullanılmıştır.

HPLC cihazında kalibrasyon eğrisinin çizilmesi amacıyla kullanılan 1000 µg/mL bromat referans standardı Accustandard (New Halen, USA)'dan temin edilmiştir. HPLC cihazında suda bromat analizi yapmak için kullanılan kimyasallardan; mobil faz için amonyum heptamolibdat tetrahidrat ($(\text{NH}_4)_6\text{MO}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), sülfürik asit (%95-97); PCR çözeltisi için potasyum iyodür (KI) ve kolon yıkama çözeltisi için sodyum karbonat (Na_2CO_3) Merck KGaA (Darmstadt, Germany)'den temin edilmiştir. Kolon yıkama çözeltisi için kullanılan diğer bir kimyasal sodyum bikarbonat (NaHCO_3) BDH Chemicals Ltd. (Poole, UK)'den temin edilmiştir. 1 ml'lik şırınga (Hamilton) ile enjeksiyon yapılacak olan tüm analizler için hazırlanan kimyasallardaki su, distile su cihazından (Milli-Q Direct 8/16 System) elde edilmiştir. Hazırlanan bu su 0,45 µ filtreden (Merck KGaA) vakum pompası kullanılarak (Millipore XF54 230 50) geçirilmiştir. Kimyasal hazırlamalarda karıştırma işlemleri için su banyosu (US portable cleaners jeitech) kullanılmıştır.

3.1.3 Ozon analizi materyalleri

Suda ozon ölçümünü kolorimetrik (HACH DR/890 Colorimeter) cihazda yapmak için; ozon reaktifli accuvac olarak tanımlanan tüpler (0-0,25 mg/l Indigo Trisulfonate düşük seviyelerdeki ozon için, 0-1,50 mg/l Indigo Trisulfonate yüksek seviyelerdeki ozon için) Hach Lange GmbH (Indiana, USA)'den temin edilmiştir. Ayrıca, ozonsuz distile su ve 2 adet 50 ml beher bu analizler için kullanılmıştır. Tüm analizlerde, distile su cihazından (Milli-Q Direct 8/16 System) elde edilen distile su kullanılmıştır.

3.1.4 pH tayini materyalleri

Suda pH tayini, pH ölçüm cihazı ile (WTW – Ph 3210) 100 ml erlen saf su ve piset kullanımı ile gerçekleştirilmiştir.

3.1.5 Sıcaklık tayini materyalleri

Suda sıcaklık tayini Multi Thermometer ve 250 ml erlen kullanımı ile gerçekleştirilmiştir. Sıcaklığa bağlı değişimlerin gözlemleneceği ölçümlerde, örneklerin sıcaklığı inkübatör kullanılarak (Nüve EN 055) ayarlanmıştır.

3.1.6 Ozonlama materyalleri

Kaynaklardan alınan su numunelerinin ozonlama işlemine tabi tutulması için Steelhead CD2000 (Texas, USA) ozon jeneratörü sistemi kullanılmıştır.

Bu sistem öncelikle jeneratör için hava hazırlama işlemi hava pompalayarak ve filtreleyerek gerçekleştirmektedir. Hava hazırlama işleminde oksijen yoğunlaştırıcı kullanarak, oksijen -60 °F derecesinde yoğunlaşma noktasına getirilmektedir. Ozon üretimi ünitesi 316 paslanmaz çelik elektrot materyaline sahip olup, ozon molekülü iyonizasyonu sağlamaktadır. Oksijen molekülü bağlarının yüksek elektrik voltaj ile koparılması oksijenin yüksek elektrik yüklü atomlarının üretimini sağlamaktadır. Bu yüklü atomların bir araya gelmesi moleküler oksijenden ozon üretimini sağlamaktadır. Sistem kontrolü PLC sistemi ile sağlanmaktadır (Anon, 2011-kullanma klavuzu?). Ozonlanan suyu dolum ünitesine taşımak için 50 Hz Ebara (Fangario, Italy) pompa kullanılmıştır.

Rinser suyu hattında ise TOGC13 XIS-MS (Scotland, UK) kullanılarak ozon üretilmiştir. Rinser suyu dolum ünitesine taşımak için 60 Hz Baldor Relience (Fort Smith, USA) pompa kullanılmıştır.

3.1.7 UV ışınlama materyalleri

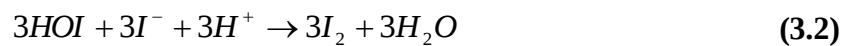
Ozonlama operasyonu hemen sonrası suyun UV ışınlamadan geçirilebilmesi amacı ile 112 m³/h debili 0,8 kW lamba gücüne sahip olan 254 nm dalgaboylu sahip UV-C 800 (Wedeco BX-80) ve 37 m³/h debili 0,33 kW lamba gücüne sahip olan 254 nm dalgaboylu UV-C 330 (Wedeco Spektron 25) Xylem Water Solutions GmbH (Herford, Germany) tarafından temin edilmiştir. 0,4 kW güce sahip 100 m³/h debili 254 nm dalgaboylu UV-C 400 (S.I.T.A UV GTD-400 DS) S.I.T.A. Italian Company for Water Treatment (Genova, Italy) tarafından temin edilmiştir.

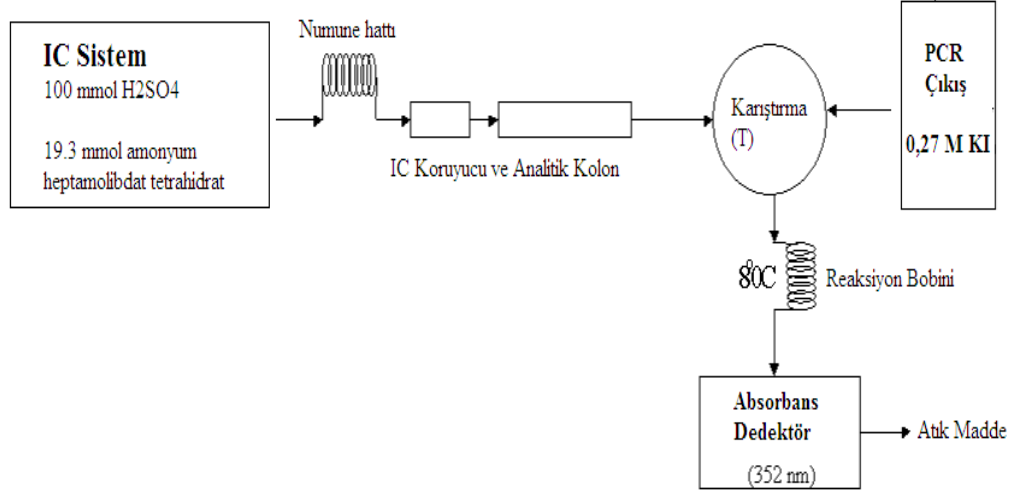
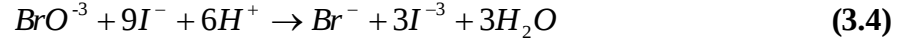
3.2 Metotlar

3.2.1 Bromat tayini

Şişelenmiş suda bromat miktarı çok düşük seviyelerde olup ölçümündeki en kullanışlı enstrümantel analiz yöntemi iyon kromatografisidir. İyon kromatografisi inorganik dezenfeksiyon yan ürünlerinin tayininde 3 kategori ile ölçüm işlemini gerçekleştirebilmektedir. 3 kategori de iyon değişimi ile ayırma yöntemi özelliği taşımakta, ancak sonuç belirleme yöntemleri farklılık göstermektedir. Birinci yöntemde süpresör iletkenlik, ikinci yöntemde post kolon türevlendirmeden sonra UV/VIS ve üçüncü yöntemde ise kütle spektroskopisi yöntemi ile tespit gerçekleştirilmektedir. UV/VIS yöntemi dışındaki iki yöntemde ölçüm öncesi hazırlama işlemlerinin fazla olması; yüksek maliyet, işgücü ve zaman kaybı gibi dezavantajlar bulunmaktadır. UV/VIS yöntemi ise post kolon kimyasallarının çeşitlendirilebilmesi açısından avantaj sağlamaktadır (Michalski ve Lyko, 2010).

Ozonlu su numunelerinin hazırlama prosesindeki her bir basamağın bromat miktarının tayini için Shimadzu iyon kromatografisi sistemi (UV/VIS Spektrofotometrik Dedektör) ile EPA 326 metodu kullanılmıştır. Bu metotta UV Dedektör 352 nm 'de ölçüm işlemi gerçekleştirilmiş ve analitik kolon Phenomenex Star Ion A300 (100×4,6 mm) kullanılmıştır. Ortam koşullarına göre proses optimizasyonu yapılmış olup metot mobil faz akış hızı 0,7 ml/dk (12 bar basınçlı A pompası) ve PCR akış hızı ise 0,2 ml/dk (12 bar basınçlı B pompası) olarak kaydedilmiştir. Bu metotta 100 mmol/L H₂SO₄, 19,3 mmol/L amonyum heptamolibdat tetrahidrat mobil faz için, 0,27 M KI PCR için kullanılan kimyasallar olup metotta numune içerisindeki bromat, PCR olarak kullanılan KI ile reaksiyona girerek denklem 3.1, 3.2 3.3 ve 3.4'de gösterildiği gibi tri-iodide (I₃⁻) oluşturmuş ve bu şekilde UV dedektör ile düşük konsantrasyonlarda tespit edilebilmiştir (Michalski ve Lyko, 2010). Reaksiyon bobini sıcaklığı oda sıcaklığında tutulmuştur. Hazırlanan metot Şekil 3.2'de gösterilmiştir.





Şekil 3.2 : KI türevlendirmesi ile iyon kromatografisi EPA 326 metodu.

Düşük konsantrasyonlu su örneklerinin EPA 326 metodu ile ölçümlenebilmesi için 1, 2, 3, 5, 10 ppb düzeylerinde standart çözeltileri hazırlanarak kalibrasyon eğrileri çizilmiş; yüksek konsantrasyonlu su örneklerinin EPA 326 metodu ile ölçümlenebilmesi için ise 1, 10, 100, 250, 500 ppb değerlerinde standart çözeltileri hazırlanarak kalibrasyon eğrileri çizilmiştir.

HPLC sisteminde, bromat ölçümleri iki aşama gerçekleştirilerek yapılmıştır. Bu aşamalar kimyasalları hazırlama ve enjeksiyon aşamalarıdır.

3.2.1.1 Kimyasalların hazırlanması

Mobil fazın ilk çözeltisinin hazırlanması için 0,2471 gr amonyum heptamolibdat tetrahidrat ((NH₄)₆MO₇O₂₄*4H₂O) alınmıştır. 100 ml'ye tamamlanarak ultrasonik su banyosunda 5 dk karışması sağlanmıştır. Hazırlanan bu çözeltiden 10 ml alınarak hazırlanan karışım 0,45 µ filtreli vakumlu filtreden geçirilmiştir. Mobil fazın hazırlanmasında kullanılan diğer çözelti için 5,495 ml sülfürik asit (%95-97) çözeltisi 100 ml' ye tamamlanmıştır. Ultrasonik su banyosunda 5 dk karışması sağlanmıştır. Mobil fazın hazırlanması için ilk hazırlanan çözeltiden 10 ml ve diğer çözeltiden 100

ml alınarak karışım 1 litreye balonjoje ile tamamlanmıştır. Çözelti ultrasonik su banyosunda tekrar karıştırılmıştır.

PCR çözeltisi hazırlamak için 11,25 gr potasyum iyodür (KI) tartılmış ve 250 ml' ye tamamlanmıştır. Hazırlanan karışım 0,45 µ filtreli vakumlu filtreden geçirilmiştir.

Kolon yıkama çözeltisi hazırlamak için 954 mg sodyum karbonat (Na_2CO_3) ve 714 mg sodyum bikarbonat (NaHCO_3) tartılarak 500 ml'de distile su ile çözülmüştür. Hazırlanan karışım 0,45 µ filtreli vakumlu filtreden geçirilmiştir.

A pompasından çıkan bağlantı borusu hazırlanan çözeltilerden mobil faz çözeltisine, B pompasından çıkan bağlantı borusu PCR çözeltisine daldırılarak HPLC sistemi enjeksiyona hazırlanmıştır.

3.2.1.2 Enjeksiyon

Hazırlanmış numunelerden 1 ml'lik şırınga ile alınarak cihaza enjekte edilmiştir. Bir analiz 12 dk sürmüştür. Sonuçlar 8,8-8,9 dakikalarında okunarak ppb cinsinden ifade edilmiştir.

3.2.2 Ozon tayini

Farklı kaynaklardan temin edilmiş su örnekleri ozon jeneratörü sistemlerinden geçirilerek ozonlu su haline getirilmiştir. İstenilen ozon set değerlerine uygun olarak ozon jeneratörleri üzerinden ayarlamalar yapılmıştır. Kolorimetrik ozon ölçüm cihazı (HACH DR/890 Colorimeter) ölçüm tüplerine konan saf su kör örneğini hazırlayıp cihaz sıfırlaması yapıldıktan sonra ozonlu su örneklerinden 40 ml alınıp accuvac ölçüm tüplerine doldurularak su örnekleri ölçümlenmiştir. Sonuçlar ppm cinsinden ifade edilmiştir.

3.2.3 pH tayini

Kaynaklardan alınan, ozonlu ve UV'den geçirilmiş su numunelerinin pH değerleri 24 °C ± 1'de, WTW – pH 3210 pH ölçüm cihazı ile ± 0,1 hata payıyla ölçülmüştür.

3.2.4 Sıcaklık tayini

Kaynaklardan alınan, ozonlu ve UV'den geçirilmiş su numunelerinin sıcaklık değerleri Multi Thermometer kullanımı ile gerçekleştirilmiştir. Sıcaklığa bağlı değişimlerin gözlemleneceği ölçümlerde, örnekler 1 gün boyunca inkübatörde (Nüve

EN 055) bekletilmiştir. Sıcaklık ayarlamasının yapıldığı örnekler Multi Thermometer ile $\pm 1^{\circ}\text{C}$ hata payıyla ölçülmüştür.

3.2.5 İstatistiksel analiz

Analiz sonuçlarının tümü istatistiksel olarak Minitab 16 programı ile incelenerek 0,05 önem düzeyinde değerlendirilmiştir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

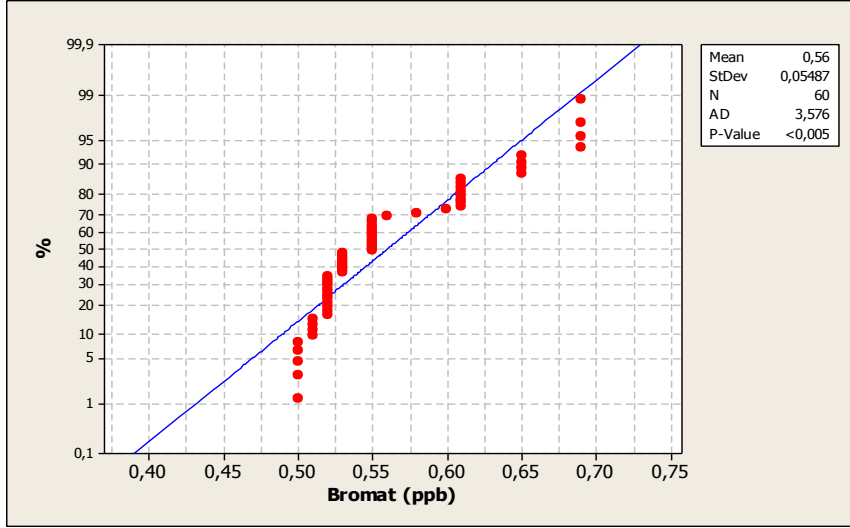
Bu çalışmada, hazırlanan metodun kabul edilebilirliği incelenerek ozonla zenginleştirilmiş su prosesi boyunca pH, ölçüm sıcaklığı, ozonlama dozu, ozonla temas süresi parametreleriyle bromat ilişkisi gözlenmiş; proses süresince değişen pH değeri ve UV uygulamasının bromat oluşumuna etkileri değerlendirilmiştir.

4.1 EPA 326 Metodu ile Bromat Tayini

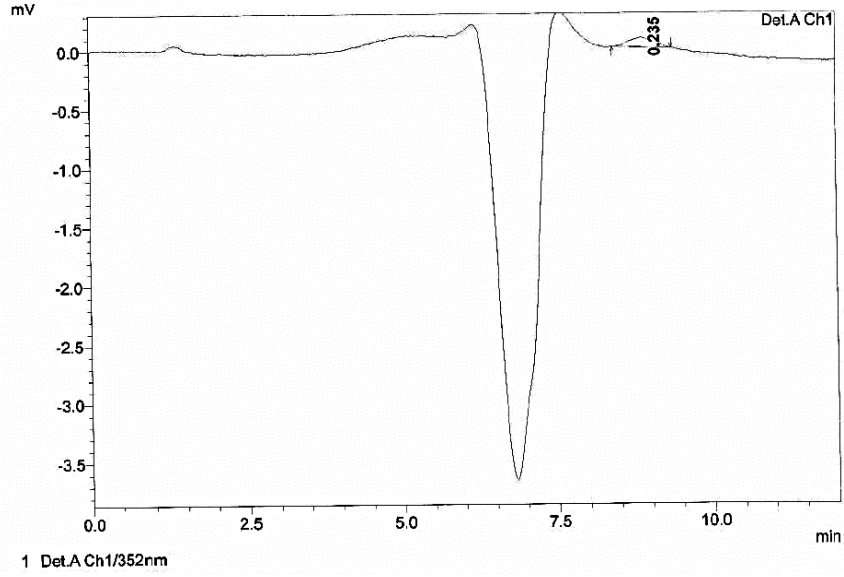
Ozon uygulaması yapılan kaynak sularının sıcaklığı $24 \pm 1^\circ\text{C}$, pH düzeyi $8,9 \pm 0,1$ olarak sabitlenmiştir. Çalışmada UV/VIS post kolon türevlendirme yöntemi ile HPLC cihazında bromat ölçümü yapılarak ölçümlerin kabul edilebilirlik düzeyleri Anderson-Darling yöntemi ile istatistiksel olarak değerlendirilmiş, $0,035 \pm 0,002$ ppm düzeyinde ozonlama yapılmış numunelere ait bromat sonuçları Şekil 4.1’de verilmiştir. Ölçümler arasındaki farkların istatistiksel olarak önemli düzeyde olmadığı görülmüştür ($p < 0,05$). Şekil 4.2’de örnek kromatogramda gösterildiği gibi 0,235 ppb düzeyindeki bromatın ölçümlenebildiği düşük konsantrasyonların ölçümlenebildiği bir metod elde edilmiştir. Ayrıca, Şekil 4.3’de örnek kromatogramda gösterildiği gibi 11,507 ppb düzeyindeki bromatın ölçümlenebildiği yüksek konsantrasyonların ölçümlenebildiği bir metod elde edilmiştir. Yapılan ölçümlerdeki bromat değerleri 8,8-8,9 dakikaları arasında okunmuştur.

Bu çalışmada en düşük konsantrasyon düşük konsantrasyon metoduyla 0,2 ppb olarak ölçülmüş ve bromat belirme kriteri olarak belirtilmiştir. Düşük konsantrasyon metodunun kalibrasyon eğrisinin korelasyon katsayısı 0,9989 ve yüksek konsantrasyon metodunun kalibrasyon eğrisinin korelasyon katsayısı 0,999 olarak belirlenmiştir.

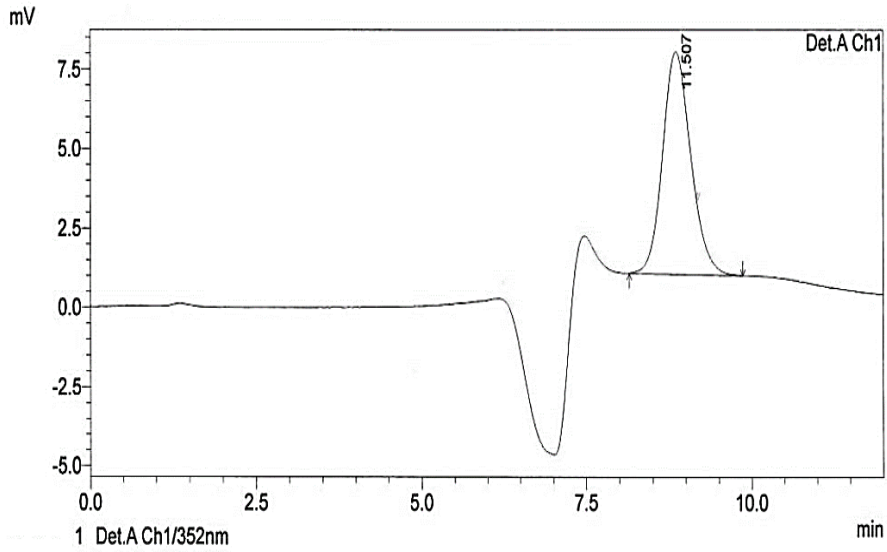
Literatürde, Metrohm iyon kromatografisi (Herisau Metrohm AG, Switzerland) kullanılarak aynı kolon ve kimyasalların kullanıldığı EPA 326 metodu ile post kolon türevlendirmesi yapılarak UV/VIS ölçüm yapılmıştır. Bromat belirleme limiti 0,4 ppb olarak elde edilmiş, kalibrasyon eğrisinin korelasyon katsayısı 0,998 olarak kaydedilmiştir (Michalski ve Lyko, 2010). Farklı bir çalışmada ise, Metrohm iyon



Şekil 4.1 : Bromat ölçümünün kabul edilebilirliği.



Şekil 4.2 : Suda bromat oluşumu örnek kromatogramı (0,235 ppb).



Şekil 4.3 : Suda bromat oluşumu örnek kromatogramı (11,507 ppb).

kromatografisi (Herisau Metrohm AG, Switzerland) kullanılarak ilk olarak o-dianisidine (ODA) post kolon türevlendirmesi yapılan EPA 317 metodu ile ikinci olarak potasyum iyodür (KI) post kolon türevlendirmesi yapılan EPA 326 metodu ile UV/VIS ölçüm yapılmış, metot optimizasyonları ile belirleme limitleri olarak 0,2 ppb ve 50 ppt değerlerinin elde edilmesi sağlanmıştır (Rumi ve diğ., 2007).

Yapılan başka bir çalışmada ISO 8466-1 ve DIN32 645 standartlarına göre ölçüm belirleme limiti matriksleri oluşturularak önerilen metotların uygunlukları değerlendirilmiştir. Çalışma sonucunda, bromat değeri 2,5 ppb'nin altında olan sularda ölçüm belirleme limiti olarak, kabul edilebilir konsantrasyonunun %25 altında olması gerektiği önerilmektedir (Michalski, 2003). İnsani tüketim amaçlı sular hakkındaki yönetmeliğe göre doğal kaynak sularında MCL değeri 3 ppb olarak belirtilmiştir (Anon, 2013).

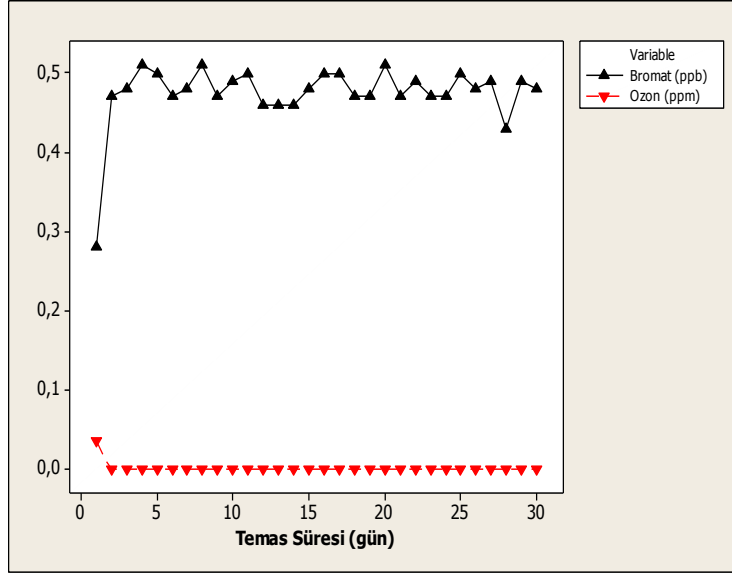
Bu çalışmada elde edilen bromat belirleme limitinin, yönetmelikte belirtilen MCL değerini ölçme konusunda uygun olduğu görülmüştür.

4.2 Bromat Oluşumunu Etkileyen Faktörler

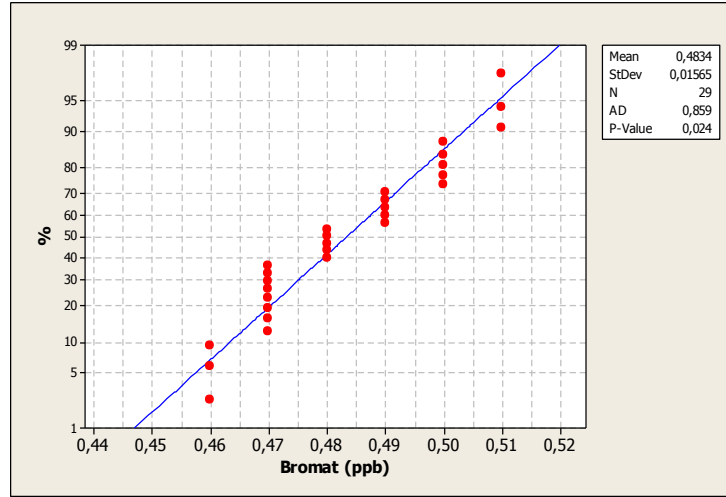
4.2.1 Ozonla temas süresi

Bu çalışma, bromat oluşumunun sona erme süresini ve hangi noktada bromat ölçüm değerinin sabitlenmeye başladığını tespit etmemizi sağlamıştır. Kaynak suyunun 0,035 ppm düzeyinde ozonlama işlemine tabi tutulmuş pH $8,9 \pm 0,1$ değerine sahip $24 \pm 1^\circ\text{C}$ sıcaklıktaki örnekleri, bromat ve ozon parametreleri bakımında 30 gün boyunca incelenmiştir. Çalışma, 1 gün sonunda ozonun tamamen yok olduğu ölçümlenmiştir. Şekil 4.4'de de gösterildiği gibi bromat değerinin maksimum düzeyine 1 gün sonra ulaştığı sonraki günlerde ise bromat değerinin hemen hemen aynı düzeylerde olduğu ölçülmüştür. Bu bilgi ile tüm bromat ölçümleri 1 gün bekletilerek yapılmıştır.

Elde edilen sonuçlara göre, ilk gün 0,035 ppm düzeyindeki ozonlu su örneğinin bromat ölçümü 0,28 ppb olarak kaydedilmiştir. Pet şişeye doldurularak kapaklandırılmış ve 1 gün bekletilmiş olan ozonlu su örneğinin bromat değeri ikinci günden itibaren Şekil 4.5'de gösterildiği gibi 0,015 standart sapma ile ortalama 0,48 ppb düzeyinde ölçülmüştür. Çalışma sonucunda, 0,035 ppm değerindeki ozonun, bir günlük bekleme sonucunda örnekteki bromat değerini %71 oranında arttırdığı görülmüştür.



Şekil 4.4 : Bromat ile ozon temas süresi ilişkisi.



Şekil 4.5 : İlk gün sonrasında bromat ölçümleri.

Yapılan bir çalışmada ozon seviyesinin pet şişelerde zaman ile değişimi ile ilgili olarak 0,98 doğruluğa sahip bir grafik ile ozon konsantrasyonu ve zaman (dakika) arasında $3,72e^{-0,068t}$ oranında bir ilişki tespit edilmiştir. Ozon dekompozisyonunun en fazla olduğu zaman diliminin ilk dakika olduğu özellikle belirtilmiştir. Bu çalışmada pet şişe içerisindeki ozon yarı ömrü 9,2 dakika olarak hesaplanmıştır (Botti ve diğ., 2014). Başka bir çalışmada ise ozon seviyesinin 1 ve 0,5 mg/L düzeyinde uygulandığı örneklerde meydana gelen ozon azalmalarının, zamana bağlı olarak değişimi incelenmiştir. Çalışma sonucunda, 60 dakikada 1 mg/L oranında ozon uygulanmış örnekteki ozonun tamamen kaybolduğu, 30 dakikada ise 0,5 mg/L oranında ozon uygulanmış örnekteki ozonun tamamen kaybolduğu tespit edilmiştir (Meunier ve diğ., 2006).

Literatür bilgilerine paralel olarak, çalışmamızdaki su örneği içerisindeki ozonun ilk uygulandığı anki ölçülebilen miktarının, PET şişe içerisinde tutulduktan sonraki süreçte azaldığı ve PET şişe içerisinde bekleyen su örneğindeki ozon konsantrasyonunun 1 gün sonraki değerlerinin tespit edilemez seviyelerde olduğu görülmüştür.

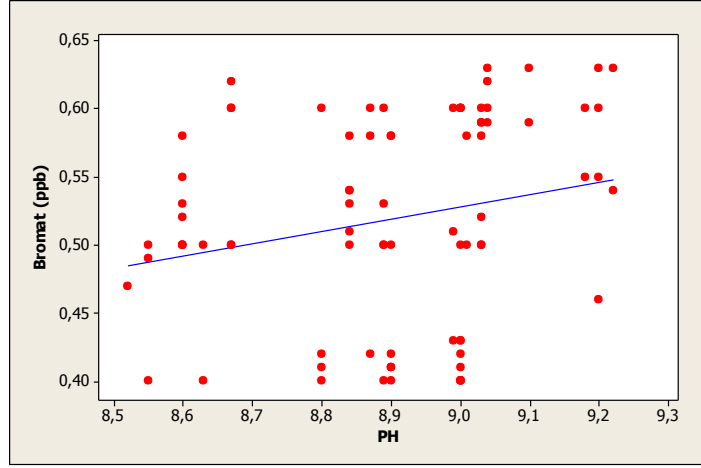
Literatürde ozonla temas süresi ile bromat oluşumu ilişkisi; farklı başlangıç bromür değeri içeren örnekler ile (1000 ppb, 50 ppb) farklı dozlarda ozonlama uygulaması yapılarak (1,5 mg/dak, 0,5 mg/dak) değerlendirilmiştir. Çalışmada, temas süresi ile değişen bromat ölçümü 0-180 dakika arasında gerçekleştirilmiştir. Sonuç olarak temas süresi ile bromat oluşumu arasında doğru orantı olduğu tespit edilmiştir (Moslemi ve diğ., 2012). Yapılan başka bir çalışmada, bromat düzeyinin ozonla temas süresi 90 dakika boyunca gözlenmiş olup, ilk 60 dakikasında ozonlama devam ettirildiği sürece bromat seviyesinde artış olduğu görülmüştür (Zhao ve diğ., 2013). 70 dakikalık periyotta yapılan bir başka çalışmada, ilk 30 dakika boyunca bromat düzeyinde yüksek oranda artma meydana gelirken son 40 dakikada bu artışın azaldığı tespit edilmiştir (Liu ve diğ., 2014).

Çalışmada 1 gün sonunda bromat değerinin artışı tespit edilmiş olup, bu sonuç dakika periyodunda yapılan çalışmalar ile uyum göstermiştir. Ozon değerinin 1 gün sonunda tamamen yok olmasının, ortamda bromür ile tepkimeye girememesine neden olduğu ve bromat seviyesindeki artışı durdurduğu görülmüştür.

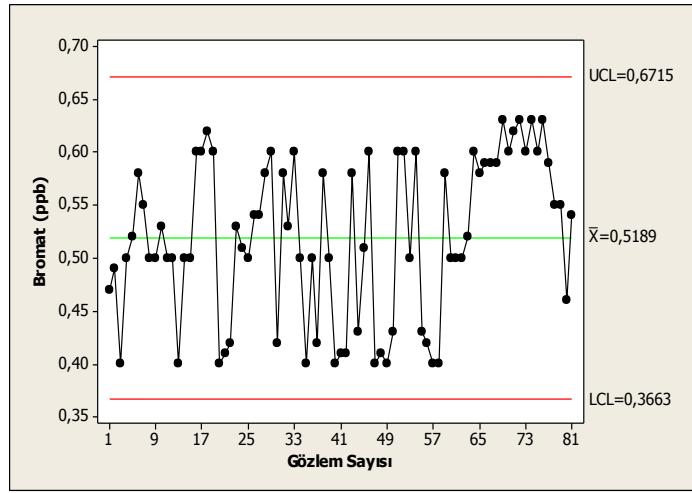
4.2.2 pH

Kaynak sularının ozon değerleri 0,03-0,04 ppm aralığında tutulmuş ve sıcaklığı $24 \pm 1^{\circ}\text{C}$ 'ye sabitlenmiş örneklerine ait pH bromat ilişki grafiği Şekil 4.6'da verilmiştir. Örneklerde pH skalası 8,5 ile 9,2 arasındadır. Ozonlanmış bu örnekler UV işleminden geçirilmemiştir.

Elde edilen sonuçlara göre, pH 8,5 ve 9,2 arasındaki 0,03-0,04 ppm aralığında ozona sahip numunelerde bromat değerleri 0,4-0,63 ppb skalasında ölçümlenmiştir. pH değeri ile bromat arasında %22,1 oranında pozitif korelasyon tespit edilmiştir ($p < 0,05$). Şekil 4.7'de gösterildiği gibi bromat ölçümünün gözlem süresince pH değişimine karşı kararlı bir değişim gösterdiği tespit edilmiştir.



Şekil 4.6 : Bromat ile pH ilişkisi.



Şekil 4.7 : Bromat oluşumunda pH etkisi kontrolü.

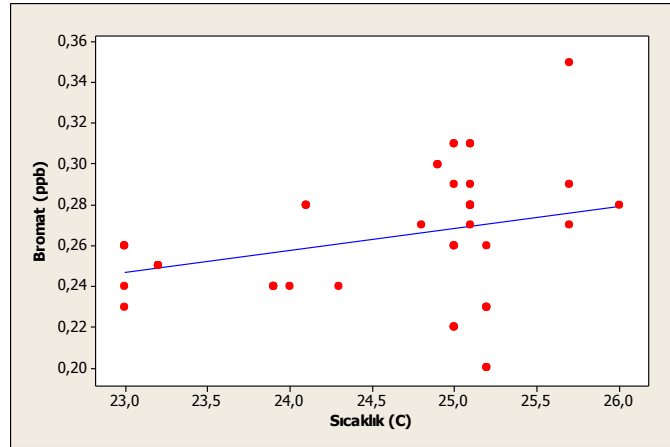
Literatürde, artan pH değerinin ozon dekompozisyonunu hızlandırarak $\text{OH}^\bullet$ radikalının oluşumunu arttırdığı belirtilmiştir. (Tawabini ve Zubair, 2011). Bromat ile pH arasındaki ilişkiyi gösteren bir çalışmada, 0,5 ppm ozon uygulaması ile pH 6 değerine sahip su örneklerindeki bromat değerinin pH 8 değerine göre daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Düşük pH düzeylerinde ozon değerinin daha stabil ve hidroksil radikalleri daha az olması sebebi ile bu durumun olduğu belirtilmiştir (Moslemi ve diğ., 2014). Yapılan başka bir çalışmada ise, 200 ppb bromür seviyeli, 298 K özellikteki ve 2,5 mg/L ile ozon uygulanmış farklı pH değerine sahip su örneklerinin bromat düzeyleri karşılaştırılmıştır. pH 3, 7, 11 değerleri için sırasıyla 5,94 ppb, 19,42 ppb ve 45,87 ppb değerleri ölçülmüştür (Han ve diğ., 2013). Farklı bir çalışmada ise pH ile bromat ilişkisi değerlendirildiğinde, pH 9 değerine sahip olan su örneğinde en fazla oranda bromat oluşumunun gerçekleştiği, pH 10 değerinde ise daha az miktarda bromat oluştuğu tespit edilmiştir (Liu ve diğ., 2014).

Elde edilen ölçümler ile pH ile bromat miktarının arasındaki ilişkinin doğru orantılı olması sonucu elde edilmiştir. Bu sonuç genel olarak literatür çalışmalarının değerlendirmelerine benzer doğrultudadır.

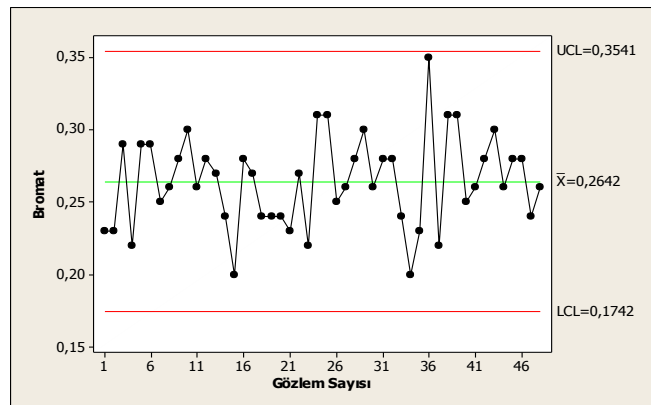
4.2.3 Sıcaklık

Kaynak sularının ozon değerleri 0,02-0,03 ppm aralığında tutulmuş ve pH değeri $8,9 \pm 0,1$ 'e sabitlenmiş örneklerine ait sıcaklık bromat ilişki grafiği Şekil 4.8'de verilmiştir. Örneklerde sıcaklık skalası 23 °C ile 26 °C arasındadır. Bu sıcaklıklar örneklerin inkübatörde (Nüve EN 055) 1 gün tutulması sonucunda sabitlenmiştir. Ozonlanmış bu örnekler UV işleminden geçirilmemiştir.

Elde edilen sonuçlara göre, 0,02-0,03 ppm aralığında ozona tabi tutulmuş numunelerde bromat değeri 0,2-0,35 ppb skalasında ölçümlenmiştir. Sıcaklık değeri ile bromat değerleri arasında %28,5 oranında pozitif korelasyon tespit edilmiştir ($p < 0,05$). Şekil 4.9'da gösterildiği gibi bromat ölçümünün gözlem süresince sıcaklık değişimine karşı kararlı bir değişim gösterdiği tespit edilmiştir.



Şekil 4.8 : Bromat sıcaklık ilişkisi.



Şekil 4.9 : Bromat oluşumunda sıcaklık etkisi kontrolü.

Literatürde, yüksek sıcaklıklarda ozon dekompozisyonu sonucu $\text{OH}^\bullet$ artışı ile birlikte daha fazla bromat oluştuğu ve Br^- iyonundan bromat oluşumu reaksiyonunun yüksek sıcaklıklarda daha hızlı olduğu belirtilerek, sıcaklık ile bromat ilişkisinin doğru orantılı olduğu açıklanmıştır (Han ve diğ., 2014).

Yapılan bir çalışmada, 200 ppb bromür seviyeli, pH 7 özellikteki ve 2,5 mg/L ile ozon uygulanmış farklı sıcaklıktaki su örneklerinin bromat düzeyleri karşılaştırılmıştır. Bu örneklerin bromat değerlerinin sıcaklık ile doğru orantılı olarak değişim gösterdiği tespit edilerek bunun nedeni olarak yüksek sıcaklıklardaki suda çözülmüş ozon konsantrasyonunun düşük olması verilmiştir (Han ve diğ., 2013). Başka bir çalışmada ise, sıcaklık arttıkça ozonun sudaki çözünürlüğünün azaldığı belirtilerek, bromat oluşumunun yüksek sıcaklıklarda daha fazla olduğu ölçülmüştür. Bu çalışmada sıcaklık ile bromat oluşumu arasındaki lineer korelasyon Arrhenius eşitliği kullanılarak %91 düzeyinde hesaplanmıştır. Sıcaklık 15-35 $^{\circ}\text{C}$ aralığında tutulmuştur (Moslemi ve diğ., 2012). Bromat oluşumu ile sıcaklığın doğru orantılı olduğu sonucu sıcaklığın 5-30 $^{\circ}\text{C}$ aralığında tutularak ölçülen bromat değerleri için de tespit edilmiştir (Gunten, 2003). Başka bir çalışmada ise sıcaklığın 25 $^{\circ}\text{C}$ mertebesine yükselmesi ile birlikte bromat oluşumunun artış gösterdiği, 25 $^{\circ}\text{C}$ 'den sonra ise bromat oluşumunun azalmaya başladığı tespit edilmiştir (Liu ve diğ., 2014).

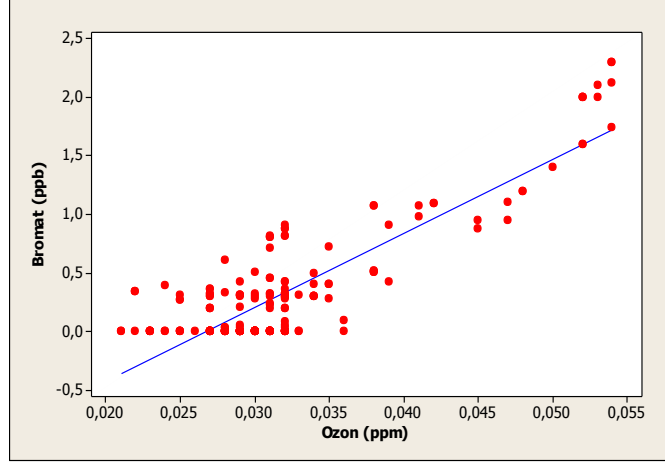
Elde edilen sonuçlar sıcaklık ile bromat miktarının arasındaki ilişkinin doğru orantılı olması sonucu bakımından genel anlamda literatür bilgileri ile farklı özellik göstermemektedir.

4.2.4 Ozonlama dozu

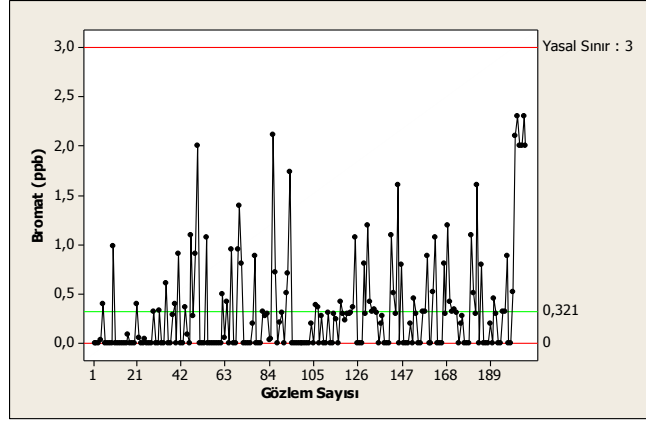
Kaynak sularının sıcaklığı $24 \pm 1^{\circ}\text{C}$ 'ye ve pH değeri $8,9 \pm 0,1$ 'e sabitlenmiş örneklerine ait ozonlama dozu bromat ilişki grafiği Şekil 4.10'da verilmiştir. Örneklerde ozon skalası 0,021 ppm ile 0,054 ppm arasındadır. Ozonlanmış bu örnekler UV işleminden geçirilmemiştir. Örnekleme yapılırken bir yandan geniş bir bromat spektrumu elde edilmeye çalışılırken, diğer yandan yasal sınırın geçilmemesine dikkat edilmiştir. Bromat değerlerinde kararlı olmamasına rağmen geniş bir spektrum elde edilirken Şekil 4.11'de gösterildiği gibi 3 ppb yasal sınır ihlali gerçekleşmemiştir.

Elde edilen sonuçlara göre, 0,021 ile 0,054 ppm aralığında ozona sahip numunelerde bromat değeri, ozonun su numunesiyle 1 günlük temas süresi sonucu 0-2,3 ppb

skalasında ölçümlenmiştir. Ozon dozunun artışı ile bromat ölçümlerinde %86,4 pozitif korelasyon tespit edilmiştir ($p < 0,05$).



Şekil 4.10 : Bromat ozon dozu ilişkisi.



Şekil 4.11 : Bromat oluşumunda ozon dozu etkisi kontrolü.

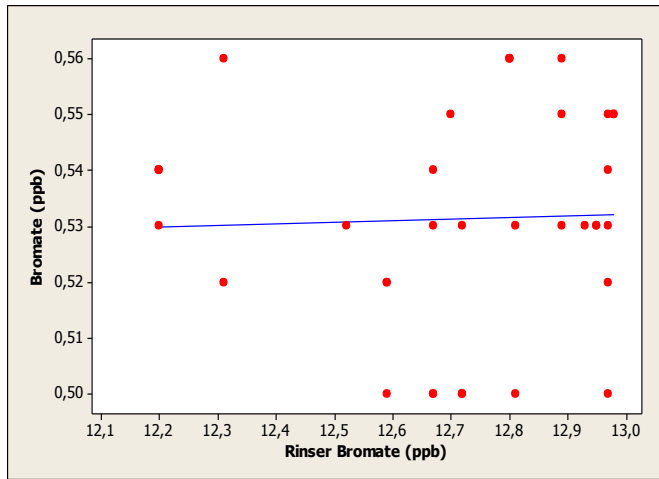
Yapılan bir çalışmada, 1 dakikalık sabit temas süresi ile birlikte 1,5 ppm ile 6,3 ppm değerleri arasında ozon seviyesi artırılmış olup bromat değerlerinin 8 ppb ile 33,8 ppb arasında değişim gösterdiği tespit edilmiş ve artırılan ozon dozu ile birlikte bromat değerinde ortalama %81 oranında artış olduğu tespit edilmiştir (Zhao ve diğ., 2013). Ayrıca başka bir literatür bilgisi ozon dozunun 1,5 mg/L'den 2,5 mg/L'ye ve sonrasında 4,0 mg/L'ye çıkartıldığında bromat seviyelerinin 12,73 ppb'den sırasıyla 42,18 ve son olarak 58,43 ppb düzeyine arttığını belirtmiştir (Han ve diğ., 2013). Ozon dozunun artışı ile bromat değerlerinin artış gösterdiği çeşitli literatür bilgilerinde de yer almaktadır (Arvai ve diğ., 2012; Jarves ve diğ., 2007; Mandel ve diğ., 2012; Selcuk ve diğ., 2005). Yapılan başka bir çalışmada ise Br^- değeri 900 ppb; pH değeri 7,4; ozonla temas süresi 15 min; organik karbon değeri 2 mg/L olan su örneklerinde ozon dozu artırıldıkça bromat oluşum değerinin arttığı tespit edilmiştir (Lin ve diğ., 2014).

Bu çalışmada elde edilen oran, çalışılan ozon aralıkları farklı olmasına rağmen literatürden elde edilen sonuçlara yakın olup, pozitif korelasyonun doğruluğunu desteklemektedir.

4.2.5 Rinser suyu kalıntısı

Ozon tekniğine uygun üretilmiş doğal kaynak suyu şişeleme prosesinde, şişirme işleminden sonra hava konveyöründen geçen şişelerin doluma girmeden önce yüksek ozonlu 1-1,3 ppm skalasındaki rinser suyu ile yıkama işlemine tabi tutulması sonucu rinser suyunda oluşan bromatın; 0,03-0,04 ppm skalasında ozon içeren dolum suyuna kalıntı etkisi ölçülerek bu etki Şekil 4.12’de gösterilmiştir. Numunelerin sıcaklığı $24 \pm 1^\circ\text{C}$ ’ye ve pH değeri $8,9 \pm 0,1$ ’ye sabit tutulmuştur.

Elde edilen sonuçlara göre, 1-1,3 ppm arasındaki ozonlu rinser su örneklerinin bromat ölçümü 12,2-12,68 ppb skalasında kaydedilmiştir. Şişeleri rinser suyu ile yıkandıktan sonra 0,03-0,04 ppm skalasında ozonlandırılmış dolum suyu örneklerinin bromat değerleri 0,5-0,56 skalasında ölçümlenmiş olup, rinser ve şişelenmiş dolum suyu arasında istatistiksel olarak önemli düzeyde bir korelasyon olmadığı tespit edilmiştir ($p>0,05$).



Şekil 4.12 : Bromat oluşumunda yıkama suyu bromatı etkisi.

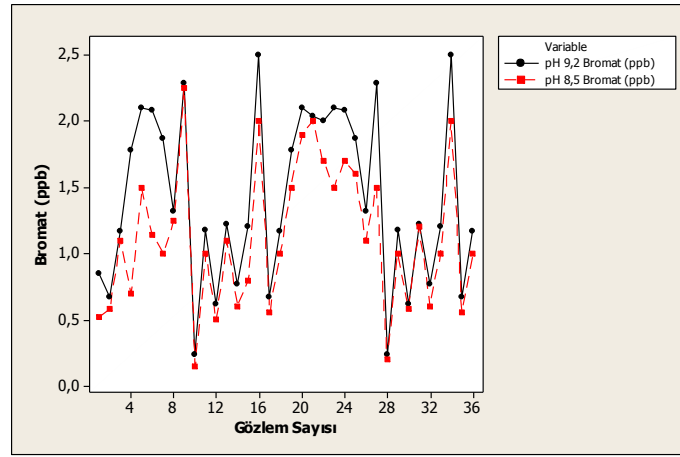
Şişelenen sularda, şişe yıkama işlemi için genel olarak ozonlama işlemine tabi tutulmuş su kullanılmakta olup, literatürde ozon kalıntılarının rinser suyunda dolum suyuna oranla daha yüksek düzeylerde olması önerilmektedir (Anon, 2007). Yüksek ozon dozlarında yüksek bromat oluşumu gerçekleştiği literatürde belirtilmiştir (Anon, 2007; Wisniewski, 2010; Zhao ve diğ., 2013).

Elde edilen sonuçlara göre, rinser suyunda daha yüksek oranda bromat oluşmasına rağmen; sadece şişe yıkaması için kullanılan rinser suyundaki bromat kalıntısının dolum suyuna kalıntı etkisi tespit edilmemiştir.

4.3 Bromat Kontrol Yöntemleri

4.3.1 pH ayarlaması

Kaynak sularının ozon değerleri 0,04-0,05 ppm aralığında tutulmuş, ölçüm sıcaklığı $24 \pm 1^\circ\text{C}$ 'ye sabitlenmiş pH $9,2 \pm 0,1$ değerine sahip su örneklerinde, proses aşamasında kaynak değiştirme uygulanmış, pH $8,5 \pm 0,1$ derecelerine düşürülerek bromat değişimleri ölçülmüş ve değişim Şekil 4.13'de gösterilmiştir.

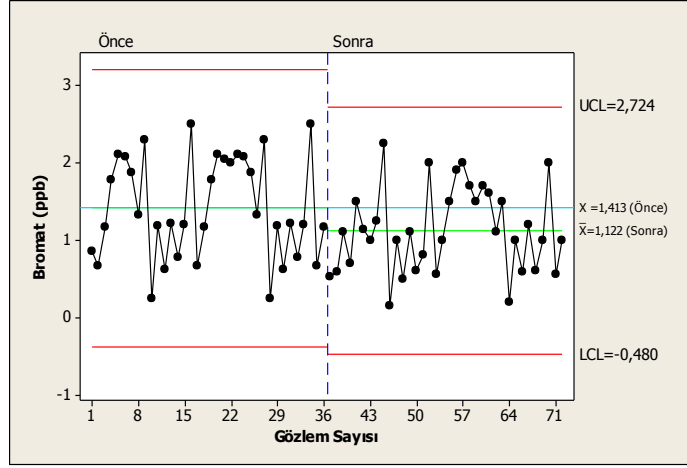


Şekil 4.13 : pH ayarlama etkisi.

Elde edilen sonuçlara göre, pH değerinin zaman içerisinde düşürülmesi bromat değerinde %20,6 oranında azalmaya sebep olmuştur ($p < 0,05$). Şekil 4.14'de gösterildiği gibi bromat ölçümünün gözlem süresince pH değişimine karşı kararlı bir değişim gösterdiği tespit edilmiştir.

Literatürde, bromat minimizasyonu için yapılan pH düzenlemesi çalışmasında 10 ppm düzeyinde ozonlama uygulaması yapılan su örnekleri hazırlanmıştır.

Fenol konsantrasyonlarının degradasyonu ile birlikte pH 7 olan örnekler öncelikle pH 6 değerine düşürülmüş ve bromat seviyesinde %15 azalma tespit edilmiştir. Sonrasında pH 5 ve pH 4 değerlerine düşürülerek bromat değerlerinde sırasıyla %27 ve %35 azalma gözlenmiştir (Tawabini ve Zubair, 2011). Farklı bir çalışmada ise, 0,1 mg/L altında ozon verilmiş su örneklerinde sülfürik asit ve sodyum hidroksit uygulamaları ile pH düzenlemeleri yapılmıştır. pH seviyesi 1 derece düşürüldüğünde



Şekil 4.14 : pH ayarlama etkisi kontrolü.

bromat değerinin %50-63 oranlarında azaldığını belirtmiştir (Kishimoto ve Nakamura, 2012). Başka bir çalışmada ise, pH düşürme yöntemi bromat minimizasyonu için etkin bir metot olarak belirtilmiş olup, pH düşürme çalışmasının tek başına bromat oluşumunu azaltmada çok fazla etkili olmadığı belirtilmiştir. Fakat amonyak ilave edilme yöntemi ve pH düşürme yönteminin aynı anda uygulandığı çalışmalar ile %50 oranında bromat değerinin düşürülebileceği belirtilmiştir. Bu çalışmada pH düşürmesi CO₂ ile çalışılmış olup, yüksek alkaliniteye sahip olan sularda uygulamasının yüksek maliyet nedeniyle etkin olmayacağı belirtilmiştir (Guntun, 2003).

Literatürdeki bilgilere göre ortalama pH değerinin 1 değer düşürülmesinde; uygulanan ozon dozunun, çalışma koşullarının, ilk pH değerinin ve ilave yöntemlerin uygulanıp uygulanmadığının pH düşürme etkisinde değişiklik meydana getirdiği tespit edilmiştir. Bu çalışmada elde edilen bromat azalma oranı pH ile bromat ilişkisini elde ettiğimiz korelasyon yüzdesi (%22,1) ile uyumlu olup, tüm literatür bilgilerine benzer şekilde, doğru orantı tespit edilmesi yönünden benzerlik göstermiştir. Bu çalışma sonucu, ozonun yüksek pH'larda radikal taşıyan türlerinin baskın olması ve hidroksil radikalının, moleküler ozona göre daha güçlü yükseltgen olması ile açıklanabilmektedir (Uzun, 2011).

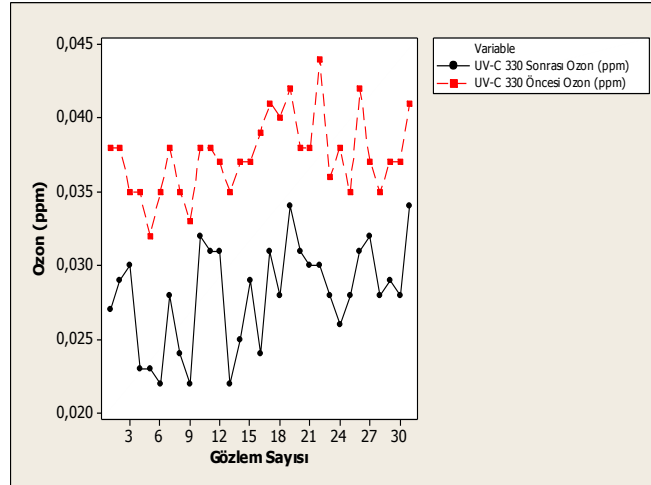
4.3.2 UV uygulaması

Kaynağından temin edilen $8,9 \pm 0,1$ pH değerine sahip ve sıcaklığı $24 \pm 1^\circ\text{C}$ 'ye sabitlenmiş su numuneleri UV₂₅₄-C 330, UV₂₅₄-C 400 ve UV₂₅₄-C 800'den ozonlama işlemi hemen sonrasında geçirilerek UV₂₅₄ uygulaması öncesi numuneler ve

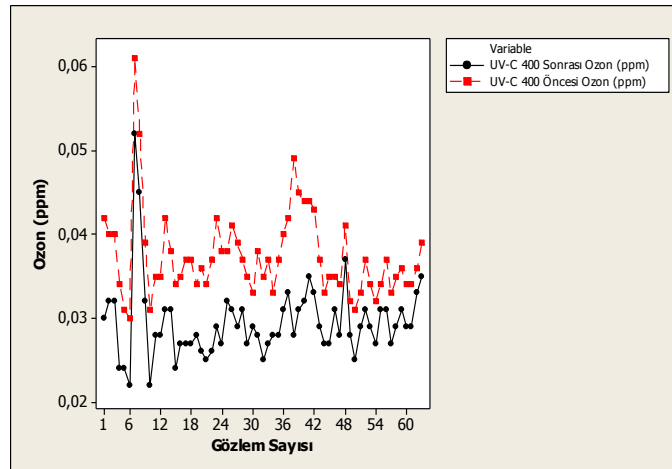
UV₂₅₄'den geçirilmiş numuneler şişelendikten ve kapaklandıktan sonra 1 gün bekletilerek bromat düzeyleri ölçülmüştür.

Elde edilen sonuçlara göre, Şekil 4.15, Şekil 4.16 ve Şekil 4.17'da gösterildiği gibi 254 nm dalga boylarına sahip UV₂₅₄-C 330 ışınlama sistemi ortalama %25 oranında, UV₂₅₄-C 400 ortalama %21,6 oranında ve UV₂₅₄-C 800 ortalama %20,26 oranında ozon seviyelerinde azalmaya sebep olmuştur. UV₂₅₄ uygulaması öncesi ve UV₂₅₄ uygulaması sonrası sonuçlar arasında istatistiksel olarak önemli düzeyde korelasyon tespit edilmiştir ($p < 0,05$).

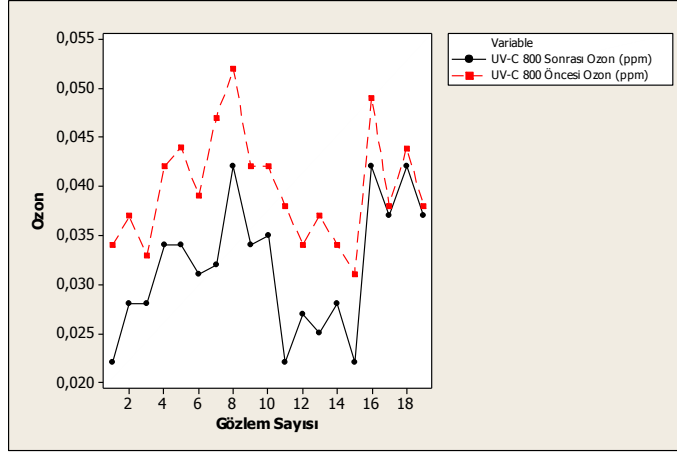
Yapılan bir çalışmada, sadece ozon uygulaması sonucu kalıntı ozon miktarı ve ozon uygulaması ile birlikte UV ışını uygulaması sonucu oluşan kalıntı ozon miktarı değerlendirilmiştir. Çalışma sonunda 120 W 254 nm dalgaboylu uygulama ile birlikte kalıntı ozon miktarının azaldığı tespit edilmiştir. Aynı zamanda bu çalışmada pH 9



Şekil 4.15 : UV₂₅₄-C 330 ozon kırılımı etkisi.



Şekil 4.16 : UV₂₅₄-C 400 ozon kırılımı etkisi.



Şekil 4.17 : UV₂₅₄-C 800 ozon kırılımı etkisi.

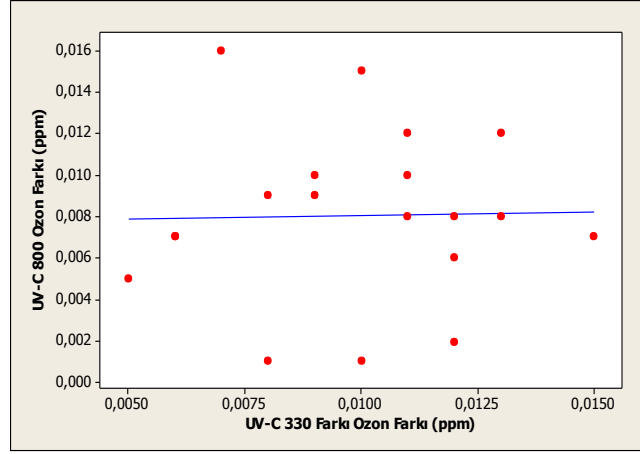
değeri taşıyan ozonlu su örneğinin UV ile temas süresi boyunca kalıntı miktarının daha fazla oranda azalma gösterdiği tespit edilmiştir (Ratpudki ve diğ., 2011).

Bu çalışmada, literatüre benzer şekilde, UV uygulaması sonrasında ozon seviyelerinde azalmalar görülmüştür. Uygulama yapılan hatlardaki su debileri 38 m³/saat, 11 m³/saat ve 19 m³/saat'tir. Çalışmadaki ozonlu su örnekleri, proses süresince sırasıyla 327,6 W/m², 205,7 W/m² ve 122 W/m² UV₂₅₄ ışın yoğunluğunda, 254 nm dalgaboyunda 400 J/m² UV dozuna sahip olan UV₂₅₄-C 800, UV₂₅₄-C 400 ve UV₂₅₄-C 330 cihazlarından geçirilmiştir. Örnekler sırasıyla UV₂₅₄'lerde 1,22, 1,944 ve 3,2 saniyeleri süresince kalmıştır. Farklı ışın yoğunluğunda ve farklı temas sürelerinde olmasına rağmen tüm UV₂₅₄ ışınları 400 J/m² 'dir. UV ışın temas süresi, UV dozunun (J/cm²) ışın yoğunluğuna (W/cm²) oranlaması yapılarak belirlenmiştir (Singh ve diğ., 2014).

Çalışmada ozon kırılımları arasında en fazla fark olduğu tahmin edilen UV₂₅₄-C 800 ve UV₂₅₄-C 330 cihazlarının neden olduğu kırılımlar arasında önemli bir derecede ilişki olup olmadığı Şekil 4.18'de görüldüğü gibi değerlendirilmiş ve istatistiksel olarak önemli düzeyde bir fark görülmemiştir (p> 0,05).

UV ışını etkisinin ozon miktarı üzerine olan etkisi literatürde denklem 4.5, 4.6 ve 4.7'de gösterildiği gibi belirtilmiştir.

Literatüre göre, suda çözünmüş ozonun UV ile fotolizi sonucu yan ürün hidrojen peroksit (H₂O₂) oluşmaktadır. Sonrasında hidrojen peroksit (H₂O₂), ozonla reaksiyona girerek veya UV ile fotolize uğrayarak OH• radikalinin oluşumuna sebep olmaktadır (Ratpudki ve diğ., 2011).

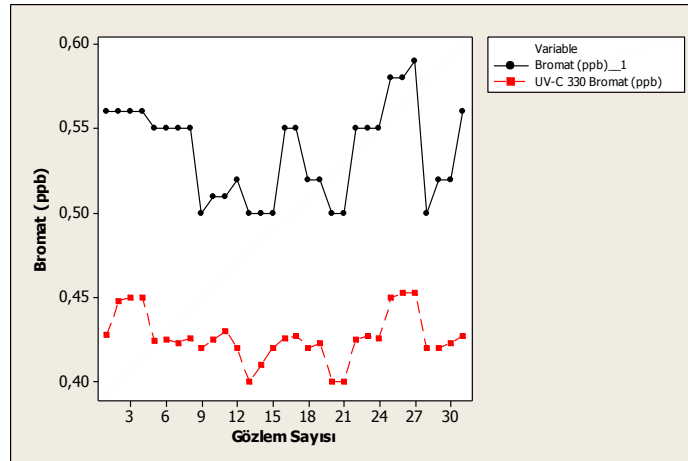


Şekil 4.18 : UV₂₅₄-C 800 ve UV₂₅₄-C 330 ozon kırılımları farkı.



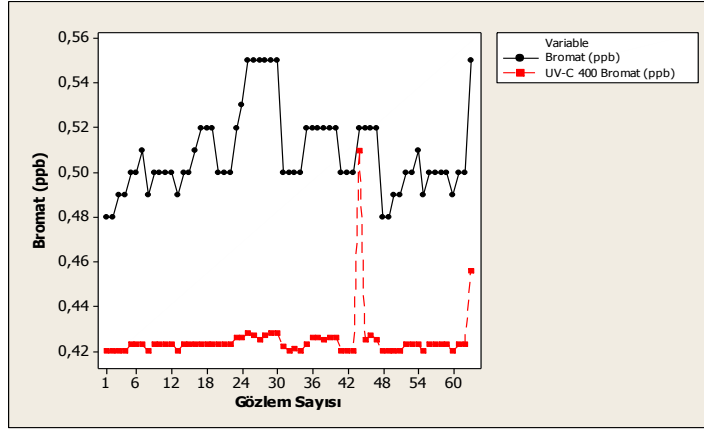
Çalışmada, ozon kırılımları incelenmiş su örnekleri ile aynı koşullar altında UV uygulamaları gerçekleştirilmiş ve bromat sonuçları Şekil 4.19, Şekil 4.20 ve Şekil 4.21’de gösterilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre UV₂₅₄-C 330 ışınlama sistemi ortalama %20,5 oranında, UV₂₅₄-C 400 ortalama %16,6 oranında ve UV₂₅₄-C 800 ortalama %15,9 oranında bromat seviyelerinde azalmaya sebep olmuştur. UV₂₅₄ uygulaması öncesi ve UV₂₅₄ uygulaması sonrası sonuçlar arasında istatistiksel olarak önemli düzeyde korelasyon tespit edilmiştir ($p < 0,05$).

UV-M (orta) ve UV-L(düşük) ışınlamaları yapılarak UV çeşitlerinin bromat değeri üzerine etkileri, yapılan bir çalışmayla incelenmiştir.

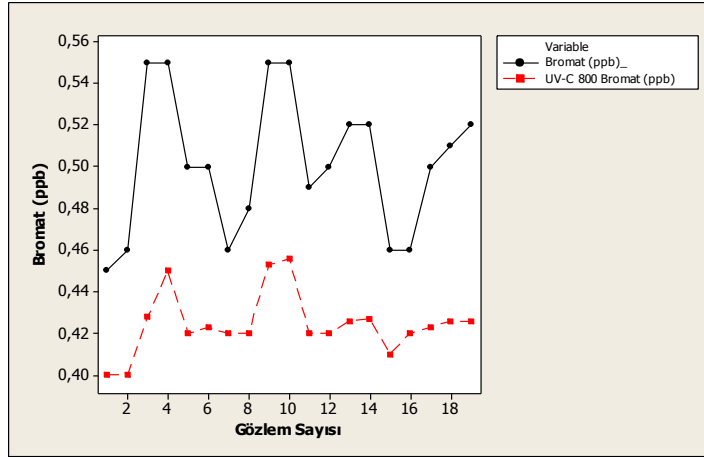


Şekil 4.19 : UV₂₅₄-C 330 bromat etkisi.

UV-M (200-700 nm) ile UV-L (280-400 nm) ışınlamalarıyla 4900 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ ve 3500 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ olarak belirtilmiştir. 15 dakikalık temas süresinden sonra en fazla bromat azalma değeri UV-M ışınlamasından sonra %53 oranında elde edilmiştir.



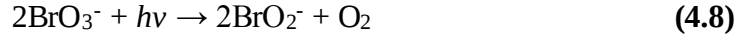
Şekil 4.20 : UV₂₅₄-C 400 bromat etkisi.



Şekil 4.21 : UV₂₅₄-C 800 bromat etkisi.

UV-L ışınlamasından sonra ise %22 oranında bromat değerinin azaldığı görülmüştür (Jung ve diğ., 2014). Yapılan farklı bir çalışmada, 15 ± 2 °C’de ve pH $7,0 \pm 0,1$ değerine sahip su örneklerinin bromat değerleri ICS-2000 iyon kromatografisi sistemi ile ölçülünerek 254 nm dalgaboyundaki UV ışıma ile birlikte zamanla meydana gelen değişimleri incelenmiş olup, hem ozon uygulamasının hem de UV’nin uygulandığı süre içerisinde bromat değerinin azaldığı tespit edilmiştir (Zhao ve diğ., 2013). Başka bir çalışmada 60 dakikalık 254 nm UV uygulaması ile birlikte bromat değerinin %22 oranında düşürüldüğü tespit edilmiştir. Bu düşük orandaki azalmanın nedeni olarak bromatın 254 nm dalga boyunda ışığı önemli düzeyde absorplamaması verilmiştir (Liu ve diğ., 2014).

Literatürde, ozonlama işleminden sonra UV uygulaması yapıldığında ışııl ayrışma meydana geldiği ve bromat iyonlarının bromür iyonlarına ayrıştığı belirtilmiştir. 100 mJ/cm² UV dozu uygulaması ile %25 oranında bromat konsantrasyonunun azaldığı belirtilmiştir (Anon, 2007). UV ışını etkisinin bromat üzerine olan etkisi literatürde denklem 4.8, 4.9 ve 4.10'da gösterildiği gibi belirtilmiştir. BrO⁻³, BrO⁻² ve BrO⁻ için maksimum absorpsiyon dalgaboyları sırasıyla 195, 260 ve 330 nm olarak verilmiştir (Ratpudki ve diğ., 2011).



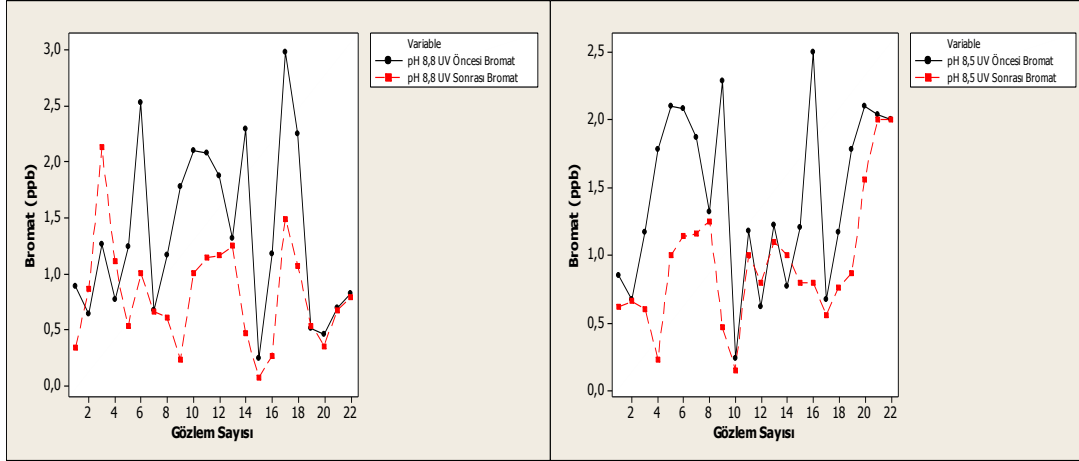
Ayrıca yapılan bir çalışmada UV lamba güçlerine göre oluşumunun önüne geçilen bromat miktarları değerlendirilmiştir. 30 W, 60 W ve 120 W UV lamba gücüne sahip UV lambalarından en fazla bromat oluşumunun önüne geçen lamba en düşük güce sahip olan lamba olarak tespit edilmiştir (Ratpudki ve diğ., 2011).

Literatüre benzer şekilde bromat oluşumunda azalma görülmesine rağmen, ozon fotolizinin bromat miktarındaki azalma yüzdesini azalttığı görüşü elde edilmiştir. Ozonlama hemen sonrası UV₂₅₄'den geçirilen numunelerde bulunan ozonda fotoliz gerçekleşmesi OH• radikalının ortaya çıkması ile bromat oluşumunu desteklemektedir. Diğer yandan oluşan bromat iyonları, UV₂₅₄ ışını ile birlikte Br⁻ iyonuna dönüşüp azalma eğilimi göstermektedir. Aynı zamanda literatüre benzer şekilde en düşük UV lamba gücüne sahip olan UV₂₅₄-C 330 uygulaması ile birlikte en fazla oranda bromat çıkarımı tespit edilmiştir. Ayrıca elde edilen sonuçlar literatür bilgilerine göre değerlendirildiğinde literatürde kullanılan UV tiplerinin ve UV dozlarının farklılığından dolayı, etki farklılıkların oluşabileceği tespit edilmiştir.

4.3.2.1 Farklı pH'larda UV uygulaması

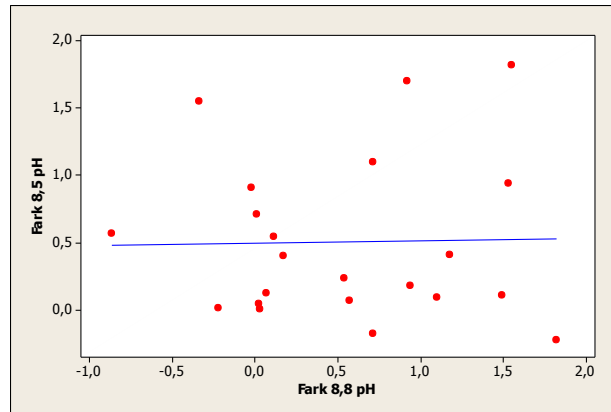
Kaynağından temin edilen farklı pH özelliklerine sahip (8,5 ve 8,8) ozon değerleri 0,03-0,04 ppm aralığında tutulmuş su numuneleri sırasıyla UV₂₅₄-C 800'den ozonlama işlemi hemen sonrasında geçirilmiştir. UV₂₅₄ uygulaması öncesi numuneler ve UV₂₅₄'den geçirilmiş numuneler şişelendikten ve kapaklandıktan sonra 1 gün bekletilerek bromat düzeyleri ölçülmüştür. Kaynak sularının sıcaklığı 24 ± 1°C'ye sabitlenmiştir.

Şekil 4.22’de gösterildiği gibi farklı pH’lara UV₂₅₄ ışınlama sistemi uygulanarak numunelerde meydana gelen bromat değişimler gösterilmiştir. Bu verilere göre pH 8,5 olan örneklerin ortalama bromat değerlerinde %35 oranında, pH 8,8 olan örneklerin ortalama bromat değerlerinde %40 oranında azalma olduğu tespit edilmiştir. UV₂₅₄ uygulaması öncesi ve sonrası bromat ölçümleri arasında istatistiksel olarak önemli düzeyde kolerasyon tespit edilmiştir ($p<0,05$).



Şekil 4.22 : UV₂₅₄-C 800 farklı pH düzeylerinde bromat etkisi.

Çalışma sonucunda bromat miktarındaki UV₂₅₄ ile meydana gelen azalma miktarları arasında önemli derecede fark olup olmadığı değerlendirilmiş olup, Şekil 4.23’de gösterildiği gibi önemli bir farklılık tespit edilmemiştir ($p>0,05$).



Şekil 4.23 : UV₂₅₄-C 800 pH değerleri üzerindeki bromat etkisi farkı.

Literatürde, asidik ortamda etkili yükseltgen türün moleküler ozon olduğu, daha yüksek pH’larda radikal özelliği taşıyan türlerinin baskın olduğu; aynı zamanda UV ışını uygulamasının radikal türün baskın olmasına neden olduğu belirtilmiştir (Uzun, 2011). Sadece ozon uygulaması sonucu oluşan bromat miktarının ve ozon uygulaması ile birlikte UV ışını uygulaması sonucu oluşan bromat miktarının değerlendirildiği bir

Çalışmada; UV uygulamasının farklı pH değerleri (7,9,11) üzerine etkisi incelenmiş olup, bu etkinin istatistiksel olarak önemli bir düzeyde olmadığı tespit edilmiştir. Sadece ozonun uygulandığı çalışmada daha yüksek ozon kalıntı konsantrasyonlarının düşük pH’larda olması nedeniyle bu durumun oluştuğu açıklanmıştır (Ratpudki ve diğ., 2011).

Elde edilen sonuçlara göre, UV uygulamasının bromat değerleri üzerine etkili olduğu görölse de farklı pH değerlerine sahip örneklerde bu etkinin önemli bir düzeyde olmadığı tespit edilmiştir. Oran farklılığı literatür bilgileri ile birlikte değerlendirildiğinde; UV uygulamasının bromat iyonunu azaltması etkisinin yanında, düşük pH değerine sahip örnekte yüksek ozon kalıntı konsantrasyonlarının UV uygulaması sonrasında bromat oluşumunu desteklemesi, UV uygulamasının düşük pH’ta daha düşük oranda azalmaya sebep olduğu görüşünün elde edilmesini sağlamıştır.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Su dezenfeksiyonu ve/veya ağır metallerin uzaklaştırılması amacı ile kullanımı yaygın olan ozonlama sistemi ile oluşan yan ürünlerin kontrolünü sağlamak, sağlık risklerinin oluşumunu engellemek açısından önem taşımaktadır. Bu çalışmada, ozonlama işlemi ile oluşan bromat maddesini etkileyen parametreler incelenmiş, bromat oluşumunun minimum düzeyde olması için kontrol çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Tüm bromat ölçüm çalışmalarının doğru bir şekilde yürütülebilmesi için HPLC cihazında minimum düzeyde ölçüm yapılabilecek bir düşük konsantrasyonlu metot düzenlenmesi ve gerekli analizlerde kullanılmak için yüksek konsantrasyonlu metot düzenlenmesi yapılmıştır. HPLC ile düzenlenen düşük konsantrasyonlu metot uygulanabilirliği değerlendirilerek, tasarlanan metodun uygulanabilir olduğu tespit edilmiştir.

Yapılan ölçümler ile birlikte; sıcaklık, pH, temas süresi, ozon dozu parametrelerinin artışı ile bromat oluşumunun da artış gösterdiği tespit edilmiştir. Sıcaklık ve pH değerlerinin artışı; ozon dekompozisyonunu hızlandırarak $\text{OH}^\bullet$ radikalının oluşumu arttırmakta ve dolayısıyla oluşan bromat miktarının da artmasına sebep olmaktadır. Bromat oluşma reaksiyonunu başlatan ozon dozu ve reaksiyonun devam etmesini sağlayan temas süresinin reaksiyon oluşumuna direk etkisi göz önüne alındığında bromat artışı yönünden doğru orantılı etki sağladıkları düşünülmektedir. Temas süresi etkisi, ölçümlerin ne kadar süre sonra yapılacağı konusunda bir karar verilmesini sağlamıştır. Diğer tüm ölçümler temas süresi etkisinin göz ardı edilebilmesi için 1 gün sonra gerçekleştirilmiştir. Şişe yıkamasında kullanılan yüksek ozonlu rinser suyunun ise dolum suyuna kalıntı etkisinin önemli bir düzeyde olmadığı tespit edilmiştir.

Bromat oluşumuna etki eden parametreler göz önüne alınarak, kontrol yöntemleri de bu etkiler doğrultusunda çalışılmış olup, pH düşürülmesinin ve UV_{254} uygulamasının kontrol uygulamalarından bazıları olduğu tespit edilmiştir. UV_{254} uygulaması sonucu elde edilen sonuçlara göre çalışmada literatür bilgilerine kıyasla daha düşük oranda bromat azalması tespit edilmiştir. Bu farklılıkların, literatürdeki UV tiplerinin ve UV dozlarının farklılığından dolayı kaynaklanabildiği düşünülmektedir. Bir yandan ozon

fotolizi gerçekleşirken $\text{OH}^\bullet$ radikalinin oluşunun bromat oluşumunu desteklemesinin, diğer yandan oluşan bromatın UV_{254} ışını ile birlikte Br^- iyonuna dnşp bromat oluşumunu engellemesinin de, çalışmada etki farklılıkların oluşumuna neden olduğu düşünülmektedir. Aynı zamanda literatüre benzer şekilde en düşük UV lamba gücüne sahip olan $\text{UV}_{254}\text{-C } 330$ uygulaması ile birlikte en fazla oranda bromat çıkarımı tespit edilmiştir.

Çalışmada, aynı zamanda ölçümler sonucu farklı pH'larrndeki UV_{254} uygulamasının önemli bir düzeyde farklı etki göstermediği tespit edilmiştir. Farklı pH'larda ölçülen bromat miktarındaki azalma yzdeleriindeki farklılığının nedeni ise; yüksek pH düzeyindeki su numunesindeki $\text{OH}^\bullet$ radikali baskın olduğu için ozonlama sonrası daha çok bromat oluşması ve UV_{254} uygulaması ile oluşan bromatın daha fazla azaltılabilmesi olarak düşünülmektedir. Çalışma sonunda, pH düşürülmesinin bromat oluşumu konusunda doğru bir kontrol uygulaması olduğu sonuçlarına varılsa da teknik olarak uygulanabilirliği açısından etkili olmadığı düşünülmektedir.

İçilebilir suda artan ozon uygulamaları ile birlikte bromat oluşumunun kontrol altında tutulma çalışmalarının arttırılması gerekmektedir. Bu çalışmaların su işletme tesislerinde; yönetmeliklere uyumlu, teknik açıdan ve maliyet açısından uygulanabilir düzeyde olması konularının araştırılması gerekmektedir.

KAYNAKLAR

- Ali, E. M.** (2013). Ozone application for preventing fungal infection in diabetic foot ulcers. *Diabetologia Croatica*, 42 (1), 3-22.
- Alwi, N. A. ve Ali, A.** (2014). Reduction of *Escherichia coli* O157, *Listeria monocytogenes* and *Salmonella enterica* sv. Typhimurium populations on fresh-cut bell pepper using gaseous ozone. *Food Control*, 46, 304-311.
- Anon.** (2006). Steri-System 220 with clearwater ozone and rosemount monitor. *Installation/Operation & Maintenance Manual*, 9-12.
- Anon.** (2007). Bromate formation monitoring and control. *Reference Manual*, 24-29.
- Anon.** (2007). Ultraviolet water treatment. *Reference Manual*, 452-471.
- Anon.** (2009). DBP: bromate fact sheet. *U.S. Department of the Interior Bureau of Reclamation*, USA.
- Anon.** (2010). Ozon tedavisinde Madrid deklarasyonu. *İspanya Ozon Tedavisi Tıp Profesyonelleri Topluluğu (AEPRMO)*, Madrid, İspanya.
- Anon.** (2013). İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkındaki Yönetmelik. *Resmi Gazete* No. 28580, Tarih 07.03.2013.
- Arvai, A., Jasim, S. ve Biswas, N.** (2012). Bromate formation in ozone and advanced oxidation processes. *Ozone: Science & Engineering*, 34, 325–333 doi: 10.1080/01919512.2012.713834.
- Atabek, D.** (2014). Diş çürüğünün tedavisinde ozon uygulamaları. *Acta Odontol Turc*, 31 (3), 149-153.
- Aydın, K.** (2009). Ultraviyole ışınları ile suların dezenfeksiyonu. IX. Ulusal Tesisat Mühendisliği Kongresi, MMO Tepekule Kongre ve Sergi Merkezi, İzmir, 6-9 Mayıs 2009.
- Bataller, M., González, J. E., Veliz, E. ve Fernández, L.A.** (2012). Ozone applications in the post-harvest of papaya (*Carica papaya* L.): an alternative to *Amistar* fungicide. *Ozone: Science & Engineering*, 34, 151–155 doi: 10.1080/01919512.2012.662728.
- Bensalah, N., Liu, X. ve Abdel-Wahab, A.** (2013). Bromate reduction by ultraviolet light irradiation using medium pressure lamp. *International Journal of Environmental Studies*, 70 (4), 566-582 doi: 10.1080/00207233.2013.813755.
- Bhatnagar, A., Choi, Y., Yoon, Y., Shin, Y., Jeon, B. ve Kang, J.** (2009). Bromate removal from water by granular ferric hydroxide (GFH). *Journal of Hazardous Materials*, 170, 134–140 doi:10.1016/j.jhazmat.2009.04.123.

- Bonacquisti, T. P.** (2006). A drinking water utility's perspective on bromide, bromate, and ozonation. *Toxicology*, **221**, 145–148 doi:10.1016/j.tox.2006.02.010.
- Botti, L. C. M., Bócoli, P. F. J., Leber, A. S. M. L., Parada, L. B., Tribst, A. A. L. ve Cristianini, M.** (2014). Sanitation of plastic bottles using ozonated water. *International Food Research Journal*, **21 (4)**, 1375-1379.
- Bull, R. ve Cotruvo, J. A.** (2013). Nongenotoxic mechanisms involved in bromate-induced cancer in rats. *Journal-American Water Works Association*, 709-720 doi: 10.5942/jawwa.2013.105.0155.
- Cantor, K. P.** (2006). Feasibility of conducting human studies to address bromate risks. *Toxicology*, **221**, 197–204 doi:10.1016/j.tox.2005.11.009.
- Crofton, K. M.** (2006). Bromate: concern for developmental neurotoxicity. *Toxicology*, **221**, 212–216 doi:10.1016/j.tox.2006.01.021.
- Ding, L., Li, Q., Ciu, H., Tang, R., Xu, H., Xie, X. ve Zhai, J.** (2010). Electrocatalytic reduction of bromate ion using a polyaniline-modified electrode: An efficient and green technology for the removal of BrO_3^- in aqueous solutions. *Electrochimica Acta*, **55**, 8471–8475 doi:10.1016/j.electacta.2010.07.062.
- Ekici, L., Sağdıç, O. ve Kesmen, Z.** (2006). Gıda endüstrisinde alternatif bir dezenfektan: ozon. *Gıda Teknolojileri Elektronik Dergisi*, **1**, 47-57.
- Fang, L., Zhu, Q. ve Xu, J.** (2014). The influence of bromate formation by chlorination in drinking water. *Applied Mechanics and Materials*, **675-677**, 951-954 doi:10.4028/www.scientific.net/AMM.675-677.951.
- Gong, C., Zhang, Z., Qian, Q., Liu, D., Cheng, Y. ve Yuan, G.** (2013). Removal of bromide from water by adsorption on silver-loaded porous carbon spheres to prevent bromate formation. *Chemical Engineering Journal*, **218**, 333–340 doi:10.1016/j.cej.2012.12.059.
- Gunten, U.** (2003). Ozonation of drinking water: part II. disinfection and by-product formation in presence of bromide, iodide or chlorine. *Water Research*, **37**, 1469–1487.
- Gümüş, D. ve Akbal, F.** (2013). Removal of natural organic matter in drinking waters and prevention of trihalomethanes formation. *Journal of Engineering and Natural Sciences*, **31**, 529-553.
- Gyparakis, S. ve Diamadopoulos, E.** (2007). Formation and reverse osmosis removal of bromate ions during ozonation of groundwater in coastal areas. *Separation Science and Technology*, **42 (7)**, 1465-1476 doi:10.1080/01496390701290011.
- Han, Q., Wang, H., Dong, W., Liu, T. ve Yin, Y.** (2013). Formation and inhibition of bromate during ferrate(VI)–Ozone oxidation process. *Separation and Purification Technology*, **118**, 653–658 doi:10.1016/j.seppur.2013.07.042.
- Han, Q., Wang, H., Dong, W., Liu, T. ve Yin, Y.** (2014). Suppression of bromate formation in ozonation process by using ferrate(VI): Batch study. *Chemical Engineering Journal*, **236**, 110–120 doi:10.1016/j.cej.2013.09.072.

- Jarvis, P., Parsons, S. A. ve Smith, R. (2007). Modeling bromate formation during ozonation. *Ozone: Science and Engineering*, **29**, 429–442 doi:10.1080/01919510701643732.
- Jung, B., Nicola, R., Batchelor, B. ve Abdel-Wahab, A. (2014). Effect of low- and medium-pressure Hg UV irradiation on bromate removal in advanced reduction process. *Chemosphere*, **117**, 663–672 doi:10.1016/j.chemosphere.2014.09.086.
- Kimbrough, D. E., Boulou, L., Surawanvijit, S., Westerhoff, P., An, H., Suffet, I. H. ve Dunahee, N. (2012). Practical studies of the electrolysis and volatilization of the bromide from drinking water to minimize bromate production by ozonation. *Ozone: Science & Engineering*, **34**, 269–279 doi: 10.1080/01919512.2012.692277.
- Kimbrough, D. E., Boulou, L., Surawanvijit, S., Zacheis A. ve Cohen, A. Y. (2013). Pilot-testing of electrolysis for bromide removal from drinking water. *Journal - American Water Works Association*, 299-309 doi:10.5942/jawwa.2013.105.0060.
- Kirisits, M. J., Snoeyink, V. L., İnan, H., Chee-Sanford, J. C., Raskin, L. ve Brown, J. C. (2000). Water quality factors affecting bromate reduction in biologically active carbon filters. *Water Research*, **35** (4), 891-900.
- Kishimoto, N., Kishimoto, A. ve Nakayama, A. (2012). Rapid removal of bromate ion from water streams with an electrolytic flow cell. *Journal of Water Supply: Research and Technology—AQUA*, **61** (2), 103-110 doi:10.2166/aqua.2012.078.
- Kishimoto, N. ve Nakamura, E. (2012). Bromate formation characteristics of UV irradiation, hydrogen peroxide addition, ozonation, and their combination processes. *International Journal of Photoenergy*, 1-10 doi:10.1155/2012/107293.
- Konsova, A. H. (2009). Bromate removal from water using granular activated carbon in a batch recycle. *Desalination and Water Treatment*, **12** (1-3), 375-381 doi:10.5004/dwt.2009.1072.
- Kumar, A., Rout, S. ve Singhal, R. K. (2001). Health risk assessment for bromate (BrO_3^-) traces in ozonated Indian bottled water. *Journal of Environmental Protection*, **2**, 571-580 doi:10.4236/jep.2011.25066.
- Kuşcu, A. ve Pazır, F. (2004). Gıda endüstrisinde ozon uygulamaları. *Gıda*, **29** (2), 123-129.
- Li, Y., Shen, W., Fu, S., Yang, H., Yu, G. ve Wang, Y. (2015). Inhibition of bromate formation during drinking water treatment by adapting ozonation to electro-peroxone process. *Chemical Engineering Journal*, **264**, 322–328 doi:10.1016/j.cej.2014.11.120.
- Lin, T., Wu, S. ve Chen, W. (2014). Formation potentials of bromate and brominated disinfection by-products in bromide-containing water by ozonation. *Environmental Science and Pollution Research*, **21**, 13987–14003 doi:10.1007/s11356-014-3329-2.

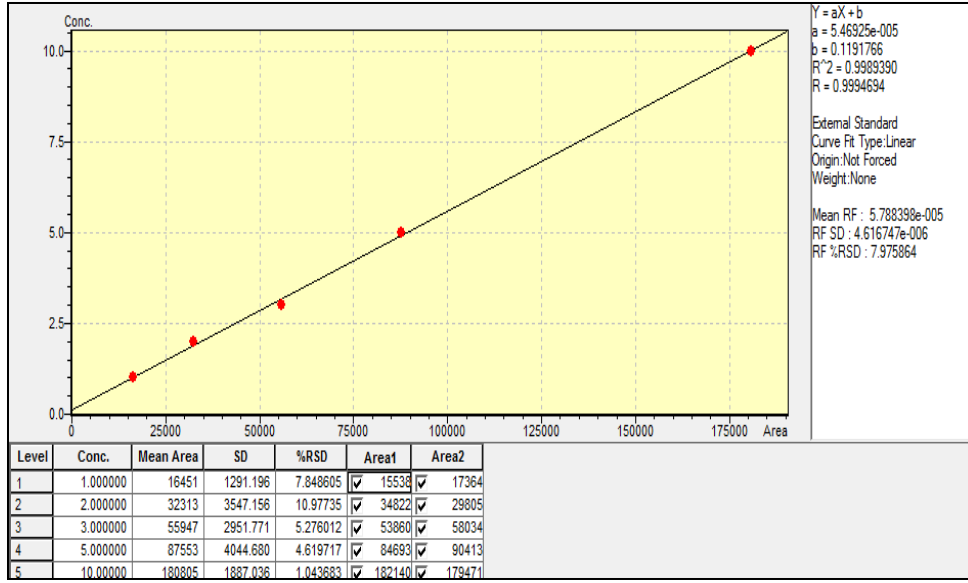
- Liu, X., Zhang, T. ve Shao, Y.** (2014). Aqueous bromate reduction by UV activation of sulfite. *Clean–Soil, Air, Water*, **42** (10), 1370–1375 doi:10.1002/clen.201300646.
- Liu, Z., Ciu, Y., Chen, J. ve Yan, Z.** (2014). The control of bromate formation in ozonation of bromide-containing water. *Desalination and Water Treatment*, **52** (25-27), 4942-4946 doi: 10.1080 / 19443994 . 2013 .809994.
- Mandel, P., Maurel, M., Lemoine, C., Roche, P. ve Wolbert, D.** (2012). How bromate and ozone concentrations can be modeled at full-scale based on lab-scale experiments—a case study. *Ozone: Science & Engineering*, **34**, 280–292 doi:10.1080/01919512.2012.692636.
- Matziaris, K., Polatides, C., Katsoumaros, I. ve Kyriacou G.** (2013). Electrochemical removal of bromate from drinking water. *Desalination and Water Treatment*, **51** (13-15), 2889-2894 doi:10.1080/19443994.2012.748131.
- Meunier, L., Canonica, S. ve Gunten, U.** (2006). Implications of sequential use of UV and ozone for drinking water quality. *Water Research*, **40**, 1864–187 doi:10.1016/j.watres.2006.02.030.
- Michalski, R.** (2003). Toxicity of bromate ions in drinking water and its determination using ion chromatography with post column derivatisation. *Polish Journal of Environmental Studies*, **12** (6), 727-734 doi:10.1080/10934529.2010.493821.
- Michalski, R. ve Lyko, A.** (2010). Determination of bromate in water samples using post column derivatization method with triiodide. *Journal of Environmental Science and Health*, **45** (10), 1275-1280.
- Moslemi, M., Davies, S. H. ve Masten, S. J.** (2012). Empirical modeling of bromate formation during drinking water treatment using hybrid ozonation membrane filtration. *Desalination*, **292**, 113–118 doi:10.1016/j.desal.2012.02.015.
- Moslemi, M., Davies, S. H. ve Masten, S. J.** (2014). Hybrid ozonation–ultrafiltration: The formation of bromate in waters containing natural organic matter. *Separation and Purification Technology*, **125**, 202–207 doi:10.1016/j.seppur.2014.01.054.
- Oğur, R., Tekbaş, Ö. F. ve Hasde, M.** (2004). İçme ve kullanma sularının klorlanması. Gülhane Askeri Tıp Akademisi, Ankara, Türkiye.
- Oğuz, E. ve Çelik, Z.** (2001). Suların ozonlamasındaki gelişmeler. *Journal of Engineering Sciences*, **7** (3), 367-372.
- Özkütük, N.** (2007). Ultraviyole lambalarının kullanımı. V. Ulusal Sterilizasyon Dezenfeksiyon Kongresi, Antalya, 4-8 Nisan 2007.
- Papageorgiou, A., Voutsas, D. ve Papadakis, N.** (2014). Occurrence and fate of ozonation by-products at a full-scale drinking water treatment plant. *Science of the Total Environment*, **481**, 392–400 doi:10.1016/j.scitotenv.2014.02.069.

- Perincek, S. D.** (2006). *Ozon, UV, Ultrasyon Teknolojileri ve Kombinasyonlarının Ön Terbiye İşlemlerinde Uygulanabilirliğinin Araştırılması* (Yüksek Lisans Tezi). Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tekstil Mühendisliği Ana Bilim Dalı, İzmir.
- Ratpukdi, T., Casey, F., DeSutter, T. ve Khan, E.** (2011). Bromate formation by ozone-VUV in comparison with ozone and ozone-UV: effects of pH, ozone dose, and VUV Power. *Journal of Environmental Engineering*, **137** (3), 187-195 doi:10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0000313.
- Rumi, A., Proost, R. ve Steinbach, A.** (2007). Trace-level determination of bromate in Water by ion chromatography with optimized post-column derivatization and UV/vis detection as triiodide. *Food and Beverage* 43-45.
- Selcuk, H., Vitosoglu, Y., Ozaydin, S. ve Bekbolet, M.** (2005). Optimization of ozone and coagulation processes for bromate control in Istanbul drinking waters. *Desalination*, **176**, 211-217 doi:10.1016/j.desal.2004.10.017.
- Shaghaghian, S., Niakousari, M. ve Javadian, S.** (2015). Application of ozone post-harvest treatment on kabkab date fruits: effect on mortality rate of Indian meal moth and nutrition components. *Ozone: Science & Engineering*, **36** (3), 269-275 doi:10.1080/01919512.2013.872555.
- Singh, B. P., Kumar, A., Singh, D., Punia, M., Kumar, K. ve Jain, V. K.** (2014). An assessment of ozone levels, UV radiation and their occupational health hazard estimation during photocopying operation. *Journal of Hazardous Materials*, **275**, 55–62 doi:10.1016/j.jhazmat.2014.04.049.
- Taşkın, N., Çalışkan, E. ve Karadurmuş, E.** (2012). Suların ozon ile dezenfeksiyonunda ortaya çıkan istenmeyen yan ürünlerden bromating takibi. Onuncu Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, Koç Üniversitesi, İstanbul, 3-6 Eylül 2012.
- Tawabini, B. ve Zubair, A.** (2011). Bromate control in phenol-contaminated water treated by UV and ozone processes. *Desalination*, **267**, 16–19 doi:10.1016/j.desal.2010.08.039.
- Uzun, S.** (2011). Su kalitesinin iyileştirilmesinde ozon kullanımı ve kimyasal etkileri. *Türk Hijyen ve Deneysel Biyoloji Dergisi*, **68** (2), 105-113.
- Ünlütürk, S., Baysal, A. H. ve Atılğan, M. R.** (2010). Uv-C uygulamasının sıvı yumurta beyazının mikrobiyolojik kalitesi üzerine etkisi. *Gıda*, **35** (5), 363-369.
- Wang, L., Zhang, J., Liu, J., He, H., Yang, M., Yu, J., Ma, Z. ve Jiang, F.** (2010). Removal of bromate ion using powdered activated carbon. *Journal of Environmental Sciences*, **22** (12), 1846–1853 doi:10.1016/S1001-0742(09)60330-2.
- Wiśniewski, J. A., Kabsch-Korbutowicz, M. ve Łakomska, S.** (2010). Bromate removal in the ion-exchange process. *Desalination*, **261**, 197–201 doi:10.1016/j.desal.2010.03.029.

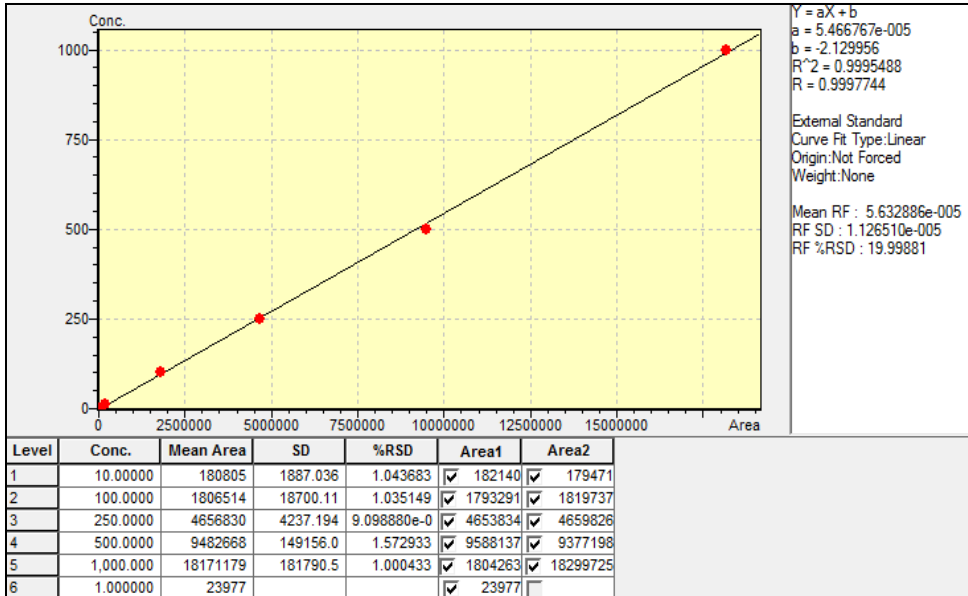
- Wiśniewski, J. A., Kabsch-Korbutowicz, M. ve Łakomska, S.** (2011). Donnan dialysis and electrodialysis as viable options for removing bromates from natural water. *Desalination*, **281**, 257–262 doi:10.1016/j.desal.2011.07.069.
- Wiśniewski, J. A., Kabsch-Korbutowicz, M. ve Łakomska, S.** (2013). Ion-exchange membrane processes for Br^- and BrO_3^- ion removal from water and for recovery of salt from waste solution. *Desalination*, 1-8 doi:10.1016/j.desal.2013.07.007.
- Xu, C., Shi, J., Zhou, W., Gao, B., Yue, Q. ve Wang, X.** (2012). Bromate removal from aqueous solutions by nano crystalline akaganeite ($\beta\text{-FeOOH}$)-coated quartz sand (CACQS). *Chemical Engineering Journal*, **187**, 63–68 doi:10.1016/j.cej.2012.01.087.
- Zhang, Y., Wu, Q., Zhang, J. ve Yang, X.** (2015). Removal of bromide and bromate from drinking water using granular activated carbon. *Journal of Water and Health*, **13** (1), 73-79 doi:10.2166/wh.2014.084.
- Zhao, G., Lu, X., Zhou, Y. ve Gu, Q.** (2013). Simultaneous humic acid removal and bromate control by O_3 and UV/O_3 processes. *Chemical Engineering Journal*, **232**, 74–80 doi:10.1016/j.cej.2013.07.080.

EKLER

EK A: Kalibrasyon Eğrileri



Şekil A.1 : Düşük konsantrasyon için kalibrasyon eğrisi.



Şekil A.2 : Yüksek konsantrasyon için kalibrasyon eğrisi.

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad :Hazal EYİ
Doğum Yeri ve Tarihi :16.10.1989 - Muğla
E-Posta : hazaleyi@cci.com.tr

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans:** 2012, İstanbul Teknik Üniversitesi, Gıda Mühendisliği

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- Lisans Bölüm İkinciliği – İstanbul Teknik Üniversitesi,
- Yalnız 6 Sigma Yeşil Kuşak– Coca-Cola İçecek,
- Diversey Kimya Sanayi ve Tic. A.Ş. Uzun Dönem Gıda Güvenliği Denetim Stajyeri– (2012),
- Coca-Cola Company Uzun Dönem Kalite Güvence Stajyeri– (2012-2013),
- Coca-Cola İçecek Kalite Güvence Mühendisi– (2013-....).