

Kapalı Yüzme Havuzlarında Klorlu Organik Yan Ürünlerin Oluşumu ve Kontrolü

Program Kodu: 1001

Proje No: 114Y598

Proje Yürütücüsü:
Doç. Dr. Bilgehan İlker HARMAN

Araştırmacı(lar):

Doç. Dr. Şehnaz Şule KAPLAN BEKAROĞLU
Doç. Dr. Nevzat Özgü YİĞİT
Doç. Dr. Nuray ATEŞ
Yrd. Doç. Dr. Tuğba SARDOHAN KÖSEOĞLU

Danışman(lar):

Yrd. Doç. Dr. Amer KANAN

Bursiyer(ler):

Ertuç TANAÇAN
Hakan KONUK
Deniz BARIŞ
Mert MİNAZ

NİSAN 2018
ISPARTA

ÖNSÖZ

Son yıllarda içme suyu arıtma tesislerinin karşı karşıya kaldığı en önemli problemlerden biri mutajenik ve karsinojenik dezenfeksiyon yan ürünlerinin (DYÜ) oluşumu ve kontrolüdür. İçme sularında olduğu gibi yüzme havuzlarının mikrobiyolojik açıdan güvenilirliğinin sağlanması için dezenfeksiyon yapılması oldukça önemlidir. Yüzme havuzlarında dezenfeksiyon sürecinde suda bulunan doğal organik maddeler, (DOM), inorganik maddeler (Br^- , I^- , NO_2^- gibi) ve insan vücut atıkları (İVA); ter ve idrar bileşenleri, deri parçaları, saç, mikroorganizmalar, kozmetikler ve diğer insanla ilgili ürünler) ile klor gibi dezenfektanlar reaksiyona girerek mutajenik ve karsinojenik DYÜ'leri oluşturmaktadır. Sürekli dezenfeksiyon ve yüzücüler tarafından devamlı organik yükleme yapılması sonucu havuzlarda içme sularına oranla yüksek konsantrasyonlarda DYÜ oluşur. Yutma, solumum ve deri yüzeyine adsorpsiyon yolu ile yüzücülerin ve havuz çalışanlarının bu DYÜ'lere maruz kalması kaçınılmazdır. Yapılan proje ile kapalı yüzme havuzlarında dezenfeksiyon sonucu oluşması muhtemel DYÜ tespit edilmiş ve DYÜ'lerin kontrolü için çeşitli işletme parametrelerin optimizasyonu test edilmiştir. Hem ulusal hem de uluslararası literatürde havuz sularında adsorplanabilir organik halojenler (AOX) ve DYÜ'lerin oluşumları, oluşma koşullarını etkileyen havuz işletim parametreleri, doldurma suyu karakteristiği ve yan ürünlerin oluşumlarının önlemesine yönelik yöntem geliştirilmesi ile ilgili yeterli bilgi olmadığından, sistematik araştırmalara ihtiyaç duyulmaktadır. Bu bağlamda ülkemizde yapılan ilk sistematik çalışma olan projemizin önemli bir boşluğun doldurulmasına öncülük edeceği düşüncesindeyiz. Tamamlanan projenin havuz sektöründe ilgili firmalara, Sağlık Bakanlığı yetkililerine ve konu ile ilgili çalışan akademik kitleye faydalar sağlayacak sonuçlar içermektedir. Yoğun emeklerin çalışmasının bir ürünü olan projemizi destekleyen TÜBİTAK'a sonsuz teşekkürlerimizi borç biliriz. Tüm projelerimizde her türlü katkıyı esirgemeyen, DYÜ ortak projelerinde beraber çalıştığımız tüm hocalarımıza şükranlarımızı sunarız. Projeye emeği geçen tüm proje takımına, çalışma arkadaşlarımıza ve öğrencilerimize teşekkür ederiz.

Saygılarımızla.

Proje Ekibi

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
İÇİNDEKİLER.....	i
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	iii
TABLolar DİZİNİ.....	v
ÖZET	vi
ABSTRACT	vii
1. GİRİŞ.....	1
2. LİTERATÜR ÖZETİ.....	3
2.1 Yüzme Havuzlarında DYÜ Oluşumu	4
2.2 Yüzme Havuzlarında DYÜ Öncülleri	8
2.3 Dezenfeksiyon Yönteminin DYÜ Oluşumuna Etkisi.....	9
2.4 Kapalı Yüzme Havuzlarındaki Sağlık Riskleri	12
3. GEREÇ VE YÖNTEM	14
3.1 Numuneler	14
3.1.1 Gerçek havuzlarda yapılan izleme çalışmaları	14
3.1.2 Model havuz suları ile yapılan çalışmalar	18
3.2 Yöntem	19
3.2.1 İş Paketi No.1: Kalibrasyonların hazırlanması ve minimum deteksiyon limitlerinin belirlenmesi.....	19
3.2.2 İş Paketi No.2: Kapalı yüzme havuzlarında DYÜ tespiti	19
3.2.3 İş Paketi 3: DOM ve İVA'nın DYÜ oluşumuna etkisi	21
3.2.4 İş Paketi 4: DYÜ oluşumunun kontrolü	22
3.3 Analitik Metodlar	24
4. BULGULAR	29
4.1 İş Paketi No.1: Kalibrasyonların hazırlanması ve minimum deteksiyon limitlerinin belirlenmesi.....	29
4.1.1 Parametre bazında kalibrasyon eğrilerinin oluşturulması.....	29
4.2 İş Paketi No.2: Kapalı yüzme havuzlarında DYÜ tespiti.....	32
4.2.1 Yüzme havuz sularında fiziko-kimyasal izleme sonuçları.....	32
4.2.2 Yüzme havuz sularında AOX ve DYÜ izleme sonuçları.....	44
4.2.3 DYÜ oluşumuna etki eden parametreler ve DYÜ ile korelasyonları.....	50
4.3 İş Paketi No.3: DOM ve İVA'nın DYÜ oluşumuna etkisinin belirlenmesi.....	57
4.3.1 İVA çözeltisinin DYÜ oluşum potansiyelinin belirlenmesi.....	59
4.3.2 Doldurma suyunun DYÜ oluşumuna etkisi.....	60
4.3.3 Sıcaklığın DYÜ oluşumuna etkisi.....	61

4.3.4 Toplam organik karbonun DYÜ oluşumuna etkisi.....	62
4.3.5 Temas süresinin DYÜ oluşuma etkisi.....	67
4.4 İş Paketi No.4: DYÜ oluşumunun kontrolü.....	71
4.4.1 pH'nın DYÜ oluşumuna etkisi.....	71
4.4.2 Bakiye klorun DYÜ oluşumuna etkisi.....	75
4.5 GC-MS analiz sonuçları.....	79
4.5.1 İş Paketi No.2 kapsamındaki GC-MS analiz sonuçları.....	79
4.5.2 İş Paketi No.3 ve İş Paketi No.4 kapsamındaki GC-MS analiz sonuçları.....	80
4. TARTIŞMA ve SONUÇ.....	83
5. KAYNAKLAR.....	89
EK-1.....	97

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 1. SDÜ kapalı yüzme havuzu akım diyagramı.....	14
Şekil 2. Tahsin Bilginer kapalı yüzme havuzu akım diyagramı.....	16
Şekil 3. a-c: saha ölçümleri sırasında çekilen fotoğraflar, d: SDÜ 29 Ekim Yüzme Havuzu, e: Tahsin Bilginer Yüzme Havuzu, f: SDÜ Yüzme Havuzu numune alma noktası, g: Tahsin Bilginer Yüzme Havuzu numune alma noktası.....	20
Şekil 4. Üçüncü iş paketi için uygulanan deneysel kapsam.....	22
Şekil 5. Dördüncü iş paketi için uygulanan deneysel kapsam.....	23
Şekil 6. Proje kapsamında temin edilen Analytik Jena marka Multi X-2500 model AOX analizörü.....	24
Şekil 7. THM, HAA, HAN ve HNM analizlerinde kullanılan Agilent marka 6890 model gaz kromatografisi.....	27
Şekil 8. TOK/TN cihazı.....	27
Şekil 9. Havuzlarda Ekim 2015-Eylül 2016 tarihleri arasında haftalık alınan numunelerde ölçülen pH değerleri.....	33
Şekil 10. Havuzlarda Ekim 2015-Eylül 2016 tarihleri arasında haftalık alınan numunelerde ölçülen iletkenlik değerleri.....	34
Şekil 11. Havuzlarda Ekim 2015-Eylül 2016 tarihleri arasında haftalık alınan numunelerde ölçülen sertlik değerleri.....	35
Şekil 12. Havuzlarda Ekim 2015-Eylül 2016 tarihleri arasında haftalık alınan numunelerde ölçülen alkalinite değerleri.....	36
Şekil 13. Havuzlarda Ekim 2015-Eylül 2016 tarihleri arasında haftalık alınan numunelerde ölçülen serbest klor değerleri.....	37
Şekil 14. Havuzlarda Ekim 2015-Eylül 2016 tarihleri arasında haftalık alınan numunelerde ölçülen bağlı klor değerleri.....	38
Şekil 15. Havuzlarda Ekim 2015-Eylül 2016 tarihleri arasında haftalık alınan numunelerde ölçülen toplam organik karbon (TOK) değerleri.....	39
Şekil 16. Havuzlarda Ekim 2015-Eylül 2016 tarihleri arasında haftalık alınan numunelerde hesaplanan SUVA _{254nm} değerleri.....	41
Şekil 17. Havuzlarda Ekim 2015-Eylül 2016 tarihleri arasında haftalık alınan numunelerde hesaplanan çözünmüş organik azot değerleri.....	42
Şekil 18. Ekim 2015-Eylül 2016 tarihleri arasında haftalık havuzu kullanan kişi sayısı.....	43

Şekil 19. Ekim 2015-Eylül 2016 tarihleri arasında havuzu kullanan kümülatif kişi sayısı.....	43
Şekil 20. Havuzlarda Ekim 2015-Eylül 2016 tarihleri arasında haftalık alınan numunelerde ölçülen Toplam THM değerleri.....	45
Şekil 21. Havuzlarda Ekim 2015-Eylül 2016 tarihleri arasında haftalık alınan numunelerde ölçülen Toplam HAA değerleri.....	47
Şekil 22. SDÜ havuzunda Ekim 2015-Eylül 2016 tarihleri arasında haftalık alınan numunelerde ölçülen ve hesaplanan AOX değerleri.....	48
Şekil 23. Tahsin Bilginer havuzunda Ekim 2015-Eylül 2016 tarihleri arasında haftalık alınan numunelerde ölçülen ve hesaplanan AOX değerleri.....	50
Şekil 24. Tüm SDÜ havuz numunelerindeki TOK konsantrasyonlarının toplam THM oluşumuna etkisi.....	51
Şekil 25. Tüm SDÜ havuz numunelerindeki serbest klor konsantrasyonlarının toplam THM oluşumuna etkisi.....	52
Şekil 26. SDÜ havuzunu kullanan yüzücü sayısının toplam THM oluşumuna etkisi.....	53
Şekil 27. Tüm Tahsin Bilginer havuz numunelerindeki TOK konsantrasyonlarının toplam THM oluşumuna etkisi.....	54
Şekil 28. Tüm Tahsin Bilginer havuz numunelerindeki serbest klor konsantrasyonlarının toplam THM oluşumuna etkisi.....	55
Şekil 29. Tahsin Bilginer havuzunu kullanan yüzücü sayısının toplam THM oluşumuna etkisi.....	56
Şekil 30. Doldurma suyunun ve TOK'un THM (a) HAA (b) ve AOX (c) oluşumuna etkisi..	64
Şekil 31. Doldurma suyunun ve TOK'un bilinmeyen DYÜ oluşumu üzerine etkisi.....	66
Şekil 32. İVA çözeltisinde temas süresinin DYÜ oluşumu üzerine etkisi	68
Şekil 33. Doldurma suyunda temas süresinin DYÜ oluşumuna etkisi (sıcaklık: 27 °C).....	70
Şekil 34. Çözelti pH'sının DYÜ oluşumu üzerine etkisi.....	73
Şekil 35. Çözelti pH'sının bilinmeyen DYÜ oluşumu üzerine etkisi.....	74
Şekil 36. Bakiye klor konsantrasyonunun DYÜ oluşumu üzerine etkisi.....	77
Şekil 37. Bakiye klorun bilinmeyen DYÜ oluşumu üzerine etkisi.....	78

TABLÖLAR DİZİNİ

	Sayfa
Tablo 1. Yüzme havuzlarında tespit edilen THM bileşenlerinin konsantrasyonu.....	5
Tablo 2. Yüzme havuzlarında HAA bileşenlerinin konsantrasyonu.....	7
Tablo 3. Dezenfektan Türünün THM Bileşenlerinin Konsantrasyonuna Etkisi.....	10
Tablo 4. Dezenfektan Türünün HAA Bileşenlerinin Konsantrasyonuna Etkisi.....	11
Tablo 5.SDÜ kapalı yüzme havuzu analiz sonuçları.....	15
Tablo 6.Tahsin Bilginer kapalı yüzme havuzu analiz değerleri.....	17
Tablo 7. Yüzme havuzlarına salınan simüle İVA içeriği.....	18
Tablo 8. Analitik yöntemler raporlama ve raporlama limitleri.....	29
Tablo 9. Bromür seviyeleri ve ozonlama sonucu bromat oluşumları.....	41
Tablo 10. Deneyler için kullanılan doldurma suyu özellikleri.....	57
Tablo 11. Sentetik İVA içeriği.....	58
Tablo 12. İVA çözeltisinin DYÜ ve AOX oluşum potansiyeli.....	59
Tablo 13. THM ve HAA'nin AOX katkısı ve bilinmeyen DYÜ miktarı.....	60
Tablo 14. İVA ve doldurma sularında THM ve HAA oluşumu.....	61
Tablo 15. THM ve HAA'nin AOX katkısı ve bilinmeyen DYÜ miktarı.....	61
Tablo 16. Sıcaklığın DYÜ oluşumuna etkisi.....	62
Tablo 17. THM ve HAA'nin AOX katkısı ve bilinmeyen DYÜ miktarı.....	62
Tablo 18. Farklı TOK konsantrasyonlarında THM ve HAA oluşumu.....	65
Tablo 19. Kullanılan GC fırın programı.....	79
Tablo 20. GC-MS ile projede ölçülen DYÜ'ler dışında tespit edilen bileşikler.....	82

ÖZET

Yüzme havuzlarının mikrobiyolojik açıdan güvenilirliğin sağlanması için dezenfeksiyon yapılması oldukça önemlidir. Ancak yüzme havuzlarında dezenfeksiyon sürecinde suda bulunan doğal organik maddeler, inorganik maddeler ve insan vücut artıkları (İVA; ter ve idrar bileşenleri, deri parçaları, saç, mikroorganizmalar, kozmetikler) ile klor gibi dezenfektanlar reaksiyona girerek mutajenik ve karsinojenik dezenfeksiyon yan ürünlerini (DYÜ) oluşturmaktadır. DYÜ oluşumunun ve mikrobiyal kalitenin eş zamanlı olarak kontrol edilebilmesi yüzme havuzları için oldukça önemlidir. Tamamlanan projenin ana amacı kapalı yüzme havuzlarında oluşması muhtemel DYÜ tespit edilmesi ve işletme parametrelerin optimizasyonu ile oluşan DYÜ'lerin kontrolüdür. Bu ana amaç doğrultusunda proje kapsamında ilk olarak 2 farklı kapalı yüzme havuzunda yaklaşık 1 yıl süre ile izleme yapılmıştır. İkinci olarak ise model çözeltiler hazırlanarak doldurma suyu, İVA, toplam organik madde (TOK), temas süresi, sıcaklık, pH ve bakiye klor konsantrasyonu parametrelerinin DYÜ oluşum ve kontrolüne etkisi incelenmiştir. Tamamlanan projede adsorplanan organik halojenler (AOX), ve trihalometan (THM), haloasetikasitler (HAA), haloasetonitriller (HAN) ve halonitrometan (HNM) ölçümleri yapılmıştır. Ayrıca tespit edilemeyen diğer klorlu yan ürünlerin belirlenebilmesi için GC-MS taramalarından faydalanılmıştır. Tamamlanan proje, ülkemizde yüzme havuzlarında DYÜ oluşumları ve öncüllerinin miktarının tespit edilmesi ve kontrolü konusunda yapılmış ilk sistematik çalışmadır. İzleme sonuçlarına göre, AOX, THM ve HAA konsantrasyonlarının sırasıyla 175-1400 µg/L, 10-150 µg/L ve 20-650 µg/L aralığında olduğu tespit edilmiştir. Havuzlarda HNM ve HAN konsantrasyonları deteksiyon limitin altındadır. İzleme sonuçlarında elde edilen AOX datalarına göre, DYÜ'lerin %62-86'sının kantifikasyonu yapılamayan bilinmeyen DYÜ'ler oluşturmaktadır. Model havuz suyu testlerine göre, bakiye klor konsantrasyonu, pH, TOK, su sıcaklığı ve temas süresi arttıkça DYÜ oluşumu artmaktadır. Yüzme havuzlarındaki KYÜ öncüllerinin ana kaynağı yüzücülerden kaynaklı İVA'dır. Bunun yansısı doldurma suyu DYÜ oluşumuna sebep olmaktadır ve proje sonuçlarına göre yeraltı suyu, yüzeysel su kaynağına göre daha az DYÜ oluşturmuştur. Sonuç olarak, İVA, doldurma suyunun kalitesi, dezenfektan dozu, yüzücü profili, pH, sıcaklık ve temas süresi yüzme havuzlarında oluşan DYÜ türü ve miktarı üzerindeki ana etkenlerdir.

Anahtar Kelimeler: İnsan vücut artıkları; kapalı yüzme havuzları; dezenfeksiyon yan ürünleri; adsorplanabilir organik halojenler

ABSTRACT

Disinfection of swimming pools is critical for controlling the microbial activity. Carcinogenic and mutagenic disinfection by-products (DBP) form from reactions between disinfectants and natural organic matter, bromide/iodide and body fluid analogs (BFAs). Disinfection in swimming pool should be performed in a balanced manner to eliminate microbial activity, while minimizing the DBP formation. The main objective of project is to investigate of formation and control of factors affecting DBPs formation in swimming pool. Firstly, selected two swimming pool were monitored for one-year period in with different filling water characteristics. Also, impacts of swimming pool operational parameters on DBPs formation such as free available chlorine (FAC), pH, bather load , filling water quality, pH, water temperature, BFAs, reaction times were investigated in synthetic swimming pool waters. Adsorbable organic halides (AOX), trihalomethanes (THMs), haloacetic acids (HAAs), haloacetonitriles (HNMs) and halonitromethane (HNM) were analyzed. GC-MS screening were performed in order to determine undefined DBPs. This project is probably the first systematic study with the main focus on formation and control DBPs in swimming pool in our country. According to monitoring results; AOX, THMs and HAAs ranged between 175-1400, 10-150 and 20-650 µg/L, respectively. HANs and HNMS were below detection limits. According to the AOX data obtained from the monitoring results, 62-86% of the DBPs are unknown DBPs. Increases in free available chlorine, pH, bather load, temperature, and reaction time in the water increased the overall formation of DBPs. FP tests demonstrated that BFAs were more reactive toward chlorine than filling water (i.e., treated drinking water) NOMs. Groundwater as filling water typically contains lower levels of NOM, requiring less free residual chlorine, and thereby were formed lower amounts of DBPs. Main factors on the formation and speciation of DBPs are BFA, filling water quality, FAC, pH, bather load, swimmer profile, temperature and reaction time.

Keywords: Body fluid analogs; indoor swimming pools; disinfection by products; adsorbable organic halides.

1. GİRİŞ

Yüzme havuzları; yüzme kursları, fiziksel aktiviteler veya rehabilitasyonlar gibi çeşitli amaçlar için kullanılmaktadır. Havuz suyunun ve ortamdaki havanın, yüzücü sağlığının korunması için güvenli seviyelerde tutulması zorunludur. Klorlama, havuz suyu kalitesini kontrol etmek ve bakiye dezenfeksiyon ile yüzücüler arasında patojen hastalıkların yayılmasını önlemek için havuzlarda en çok uygulanan yöntemdir. Yüzme havuzlarında dezenfeksiyon sürecinde suda bulunan doğal organik maddeler (DOM), inorganik maddeler (Br^- , I^- , NO_2^- gibi) ve insan vücut atıkları (İVA); ter ve idrar bileşenleri, deri parçaları, saç, mikroorganizmalar, kozmetikler ve diğer insanla ilgili ürünler) ile klor gibi dezenfektanlar reaksiyona girerek mutajenik ve karsinojenik DYÜ'leri oluşturmaktadır. Sürekli dezenfeksiyon ve yüzücüler tarafından devamlı organik yükleme yapılması sonucu havuzlarda içme sularına oranla yüksek konsantrasyonlarda DYÜ oluşabilmektedir. Yutma, solumum ve deri yüzeyine adsorpsiyon yolu ile yüzücülerin ve havuz çalışanlarının bu DYÜ'lere maruz kalması kaçınılmazdır. Yüksek konsantrasyonlarda DYÜ oluştuğu bilinmesine rağmen uluslararası literatürde yüzme havuzlarında DYÜ ile ilgili yapılan çalışmalara içme suyu ile yapılan çalışmalara kıyasla daha az rastlanmaktadır. Havuz sularının klorlanması ile oluşan DYÜ'lere yönelik araştırma ve düzenlemeler çoğunlukla trihalometan (THM) türü olan kloroforma odaklanmıştır. Fakat son dönemlerde yapılan araştırmalara göre havuz sularında haloasetik asitler (HAA), haloasetonitriller (HAN) ve halonitrometanlar (HNM) gibi diğer klorlu organik yan ürünler konusunda araştırmalara hız verilmiştir (Zwiener vd., 2007; Kramer vd., 2009; Richardson vd., 2010, Carter ve Joll, 2017). İçme suyunun klorlanması sonucu oluşan DYÜ'ler ile ilgili çalışmalar oldukça fazladır. Ancak bu çalışmalar sonucunda DYÜ'ler ile ilgili elde edilen bilgilerin havuz sularında öncül maddeler farklı olduğu için uygulanabilirliği sınırlıdır. İçme suları ve yüzme havuzlarının sistem tasarımları birbirlerinden oldukça farklıdır. İçme suyu sistemi doğrusaldır, yani su arıtma tesisine girerek arıtılıp kullanıcıya gönderilir. Yüzme havuzu ise döngüsel bir sistemdir. Havuzdaki su sürekli olarak devir halindedir. Dolayısıyla içme suyu ve havuz suyundaki DYÜ oluşumunun farklı olacağı aşikardır. Havuz sularında yapılan araştırmaların genel amacı, DYÜ miktarını en aza indirmek ve aynı zamanda yüzücüler için mikrobiyal açıdan güvenli bir ortam sağlamak için uygun teknik ve koşulları belirlemektir. Bu durumun sağlanması ile günümüzde daha kaliteli sulara sahip havuzlar ile yüzücüler için daha az risk taşıyan güvenilir ortamlar oluşturulabilir.

Bu projenin temel amacı kapalı yüzme havuzlarında dezenfeksiyon sonucu oluşması muhtemel DYÜ tespit edilmesi ve çeşitli işletme parametrelerin optimizasyonu ile oluşan DYÜ'lerin kontrolüdür. Projenin spesifik amaçları ise:

- Kapalı yüzme havuzlarında toplam organik halojen (TOX) olarak adsorplanabilir organik halojen (AOX) parametresi ile oluşan halojenli organik yan ürünlerin tespiti,
- AOX analizlerinin yanı sıra, trihalometanlar (THM), haloasetik asitler (HAA), haloasetonitriller (HAN) ve halonitrometanların (HNM) gibi spesifik DYÜ gruplarının da analizleri yapılarak oluşan DYÜ'lerin miktar ve türleşme trendlerinin tespiti,
- GC-MS taramaları yapılarak oluşması muhtemel bilinmeyen klorlu yan ürünlerin tespiti,
- AOX ile DYÜ dataları kullanılarak oluşan ve tespiti/kantifikasyonu yapılamayan bilinmeyen DYÜ'lerin miktarının belirlenmesi,
- Doldurma suyunun DYÜ oluşumu ve türleşmesine etkisinin belirlenmesi,
- Havuzlarda DOM'un yanı sıra DYÜ'lere sebep olan İVA'nın DYÜ oluşumuna ve türleşmesine katkısının belirlenmesi,
- Yüzme havuzu işletim parametrelerinin DYÜ oluşumuna etkilerinin tayin edilmesi: pH, sıcaklık, dezenfektan dozajı gibi işletme parametreleri.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

Yüzme, günlük sportif aktivitelerinin başında yer almaktadır. Yüzme süresince maruz kalınan suyun fiziksel, kimyasal ve biyolojik açıdan kalitesi büyük önem arz etmektedir. Özellikle havuzu kullanan yüzücülerin ve havuzda görevli personellerin sağlıklarının korunması amacıyla bu kalite parametrelerinin sürekli olan izlenmesine gerek duyulmaktadır. Su kaynaklı salgın hastalıkların sebebi olan patojen mikroorganizma faaliyetlerinin önlenmesi ve hastalıkların önüne geçilmesi için şebeke sularının ve yüzme havuzlarının sürekli dezenfekte edilmesi gerekmektedir (Bessonneau vd., 2011; Stalter vd., 2016). Suların dezenfeksiyonunda en çok klor tercih edilirken bunun yanında kloramın, ozon, klor dioksit ve ultraviyole radyasyonu (UV) v.b. dezenfektan/yöntemler de etkin bir biçimde kullanılmaktadır (Plewa vd., 2010; Lee vd., 2010). Yüzme havuzlarında kullanılan dezenfektanlar patojen mikroorganizmaları etkisiz hale getirirken, doğal organik maddeler (DOM) ve insan vücut artıkları (İVA; ter ve üre bileşenleri, deri parçaları, saç, kozmetikler ve diğer kişisel bakım ürünleri) ile reaksiyona girmesi sonucunda dezenfeksiyon yan ürünleri (DYÜ) oluşur (Weisel vd., 2009). Yapılan çalışmalar sonucunda, bilinen 700 kadar türü bulunan DYÜ'lerin bazılarının sitotoksik, genotoksik ve kanserojenik oldukları görülmüştür (Richardson vd., 2007; Plewa vd., 2010; Stalter vd., 2016). Yüzme havuzlarındaki DYÜ'lerin türü ve konsantrasyonu; dezenfektan türü ve miktarına, doldurma suyu kalitesine ve havuzu kullanan yüzücülerin sayısı, yaşı, cinsi ve hijyeni gibi birçok faktöre bağlıdır (Zwiener vd., 2007). Yüzme havuzlarında en yaygın kullanılan dezenfektan klordur. Havuz suları genellikle yüksek sıcaklığa sahip olduğundan, klor hızla bozunmaktadır. Serbest bakiye klor ihtiyacını karşılamak için yüzme havuzlarında nispeten yüksek dozlarda klor kullanılması gerekmektedir (Weisel vd., 2009; Richardson vd., 2010). Fazla miktarda klor kullanımı da DYÜ oluşumunu artırmaktadır.

DYÜ öncülleri; doldurma suyu ile gelen DOM ve yüzücüler ile havuza taşınan organik ve inorganik kirleticiler olmak üzere iki şekilde yüzme havuzlarına ulaşmaktadır (Kanan ve Karanfil 2011). Yüzücülerden gelen İVA, DOM ve sürekli dezenfeksiyon nedeniyle, suda ve havada yüksek seviyelerde DYÜ bulunur (Kim vd., 2002). Günümüzde, yüzme havuzlarında; trihalometanlar (THM), haloasetik asitler (HAA), haloasitler, halodiasitler, iyotlu-THM, haloaldehitler, halonitriller, halo ketolar, halonitrometanlar, bromat, halomitler, haloalkoller, nitrozaminler, serbest klorla bileşik oluşturan 3-chloro-4-(dichloromethyl)-5hydroxy-2(5H)-furanone (MX) ve MX türevleri vb. tespit edilmiştir (Kanan ve Karanfil 2011). Üzerinde en çok çalışılan DYÜ'ler; THM, HAA, HNM, kloral hidratlar, Haloketonlar, diklorometilamin, siyanojen

klorür, haloasetonitriller ve nitrozaminlerdir (Kim vd., 2002; Richardson vd., 2010; Chowdhury vd., 2014).

İçme sularında DYÜ'lere maruziyet yutma ile gerçekleşirken havuzlardaki maruziyet yolu soluma, dermal temas ve kaza ile yutmadır (Kanan ve Karanfil 2011; Chowdhury vd., 2014). Kaza ile yutmanın asgari miktarda olduğu kabul edildiğinde; yüzme havuzlarında DYÜ'lerin başlıca vücuda alınımı solunum ve dermal temas yoluyla olduğu belirlenmiştir. DYÜ'lerin maruziyet şekline bağlı olarak kendine özgü toksisiteleri olduğundan, içme sularında bulunan DYÜ'lerin toksisitesi ile havuz suyunda bulunan DYÜ'lerin toksisitesi doğrudan karşılaştırılmamalıdır (Chowdhury vd., 2014). Her DYÜ türünün oluşturduğu sağlık etkilerinin farklı olduğu düşünülmektedir. Buna ek olarak DYÜ'lerin; karaciğer ve böbrek hasarı, kas ve sinir sisteminde etki, kanserojenik etki, solunum sisteminde iritasyon ve astım gibi muhtemel sağlık sorunları ile ilişkili olduğu yapılan çalışmalar ile ortaya konmuştur (Florentin vd., 2011; Kanan ve Karanfil 2011; Chowdhury vd., 2014). Bu çalışmada, havuz sularındaki karbon bazlı DYÜ ile ilgili yapılmış çalışmalar gözden geçirilmiştir. DYÜ'lerin oluşumuna etki eden; öncüller, dezenfeksiyon yöntemleri ve oluşan bu yan ürünlere maruziyet ve insan sağlığına etkileri araştırılarak detaylı bir şekilde ortaya konulmuştur.

Bilgimiz ve araştırmalarımız dahilinde Türkiye literatüründe yüzme havuzlarında DYÜ ile ilgili yapılmış tek çalışma 2006 yılında yapılan yüksek lisans tezi kapsamında yapılan çalışmadır (Gürses, 2006). Bu çalışma kapsamında THM ve HAA'ların iyon kromatografisi yöntemiyle tayin edilebilirliği araştırılmış olup daha çok yöntem geliştirme üzerine yoğunlaşmıştır. Bu çalışma haricinde başka bir çalışma mevcut değildir. Bu bağlamda projemiz ulusal literatüre önemli katkılar sağlayacağı şüphesizdir.

2.1 Yüzme Havuzlarında DYÜ Oluşumu

Yüzme havuzlarında DYÜ varlığı ilk defa 1980 yılında THM oluşumunun belirlenmesi şeklinde bildirilmiştir (Rook 1974; Weil vd., 1980). Yüzme havuzlarındaki DYÜ, sürekli organik yükleme, kullanılan havuz kimyasalları ve yüksek sıcaklık gibi faktörlerden dolayı içme sularına göre nispeten daha yüksek konsantrasyondadır. Havuzlardaki DYÜ temel olarak karbon bazlı (K-DYÜ) ve azot bazlı (A-DYÜ) olmak üzere iki sınıfa ayrılmaktadır. K-DYÜ; THM ve HAA gruplarını içeren içme ve havuz suyunda en sık karşılaşılan yan ürünlerdir. THM'in uçucu özelliğe sahip olmasından dolayı havuzlarda hem su ortamında hem de hava ortamında bulunabilmektedir (Peng vd., 2016). Kapalı yüzme havuzları üzerinde yapılan araştırmalar, havuzda oluşan DYÜ'lerin genellikle THM'den oluştuğunu

belirtmiştir (Kim vd., 2002). THM'in dört ayrı bileşeni kloroform (CHCl_3), bromodiklorometan (CHCl_2Br), dibromoklorometan (CHClBr_2) ve bromoform (CHBr_3)'dur (Dyck vd., 2011). Kloroform, havuz ve şebeke suların dezenfeksiyonu sonucu oluşan en yaygın THM türüdür ve toplam THM'in yaklaşık olarak %97'sini oluşturmaktadır (Teo vd., 2015). Almanya'da bulunan havuzlarda yapılan araştırmalara göre havuz suyunda en yüksek kloroform konsantrasyonu 1200 $\mu\text{g/L}$ iken havada ki konsantrasyon 384 $\mu\text{g/m}^3$ olarak tespit edilmiştir (Batjer vd., 1980; Kanan 2010). Brom ile dezenfekte edilen yada deniz suyu ile doldurulan havuzlarda ise en yaygın THM türü bromoform olarak ortaya çıkmaktadır (Parinet vd., 2011). Parinet (2011) deniz suyu ile doldurulan havuzların klor ile dezenfeksiyonu sonucu ortalama THM konsantrasyonunu 234-996 $\mu\text{g/L}$ (%89-94'ü CHBr_3) olarak bulmuştur. Yüzme havuzlarında THM ile ilgili yapılan bazı çalışmalarda elde edilen değerler Tablo 1'de özetlenmiştir.

Tablo 1. Yüzme havuzlarında tespit edilen THM bileşenlerinin konsantrasyonu

Havuz Tipi	THM Bileşenlerinin Konsantrasyonu ($\mu\text{g/L}$)				Referans
	CHCl_3	CHCl_2Br	CHClBr_2	CHBr_3	
Kapalı	70	8	2	1	(Manasfi vd., 2016)
Kapalı *	T.E.	T.E.	4	62,5	(Manasfi vd., 2016)
	T.E.	T.E.	5	87	
	T.E.	T.E.	2	49	
Açık	65-84	2-3	0,3	<0,1	(Yeh vd., 2014)
Kapalı	17-400	<34	<39	<36	(Maia vd., 2014)
Kapalı	6-120	1-22	1-10	1-6	(Silva vd., 2012)
Kapalı	9-20	9-25	7-23	3-16	(Lourencetti vd., 2012)
	0,08-0,3	0,2-0,6	2-3	52-61	
Kapalı*	0,01-0,3	0,05-1	3-64	29-930	(Parinet vd., 2011)
Kapalı	25-200	1-28	<1-10	<1-1	(Kanan 2010)
Kapalı	45-212	2-23	1-7	0,7-2	(Chu ve Nieuwenhuijsen 2002)
Kapalı	25-43	2-3	0,5-10	0,1	(Aggazzotti vd., 1998)
Açık*	21	19	102	1166	(Beech vd., 1980)
Açık	386	117	83	8	

T.E. : Tespit Edilemedi.

*Doldurma suyu olarak deniz suyu kullanılmıştır.

DYÜ'lere maruz kalınması sonucu olumsuz sağlık sorunları gözlemlenebildiğinden DYÜ oluşumunun önlenmesi veya minimum seviyeye düşürülmesi gerekmektedir. Bu amaçla, DYÜ kontrolü ilk olarak içme sularında EPA tarafından 1998 yılında 1. Aşama (Stage 1 DBPR), 2006 yılında 2. Aşama (Stage 2 DBPR) DBP yasasının yayınlanmasıyla başlamıştır

(USEPA, 1998). EPA standartlarına göre toplam THM konsantrasyonu 80 µg/L olarak kısıtlanırken Avrupa Birliği standartlarında ise bu değer 100 µg/L olarak belirlenmiştir (EECD 1998; Özdemir ve Toröz, 2010). TS 266 standartlarında DYÜ ile ilgili bir sınırlama bulunmazken İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik'te 31 Aralık 2012 tarihine kadar 150 µg/L olarak belirlenen THM limiti bu tarihten sonra 100 µg/L'ye indirilmiştir (İTASHY, 2012).

Yüzme havuzlarının THM konsantrasyonunun, kaynak suyu veya kentsel içme sularına kıyasla çok daha fazla olduğunun görülmesi, mevzuatlara THM limitlerinin girmesinde etken olmuştur. İngiltere, Finlandiya ve Dünya Sağlık Örgütü maksimum THM konsantrasyonunu 100 µg/L olarak belirlemiştir (AFFSET, 2010). Belçika'da ayrıca maksimum kloroform değeri (toplam THM yerine) 100 µg/L'dir. Buna paralel olarak, Fransa'da toplam THM değerinin 100 µg/L'yi geçmemesi tavsiye edilmektedir. Almanya'da (DIN 19643) maksimum THM konsantrasyonu bütün havuzlar için 20 µg/L iken İsviçre'de bu değer sadece kapalı havuzlar için 30 µg/L olarak belirlenmiştir. Danimarka'da havuz türüne bağlı olarak toplam THM değeri 25 ya da 50 µg/L'dir (Simard vd., 2013). Ülkemizde ise henüz yüzme havuzlarındaki DYÜ sınırlaması ile ilgili herhangi bir düzenleme yapılmamıştır.

Yüzme havuzlarındaki HAA sonuçlarının yer aldığı çalışma sayısı THM'e kıyasla daha azdır. HAA; kloroasetik asit (CAA), dikloroasetik asit (DCAA), trikloroasetik asit (TCAA), bromoasetik asit (BAA), bromokloroasetik asit (BCAA), bromodikloroasetik asit (BDCAA), dibromoasetik asit (DBAA), dibromokloroasetik asit (DBCAA) ve tribromoasetik asit (TBAA) olmak üzere toplamda dokuz ayrı bileşikten oluşmaktadır (Kanan ve Karanfil 2011; Teo vd., 2015). Bunların içinden CAA, DCAA, TCAA, BAA ve DBAA havuz sularında en yaygın bulunan HAA türleridir (Legay vd., 2010; Teo vd., 2015). THM havuzlarda bulunan en yaygın DYÜ türü olmasına rağmen HAA havuz sularında THM'e göre daha yüksek konsantrasyonlarda bulunmaktadır. Bunun sebebi THM'nin uçucu yapıya sahip olmasıdır (Lee vd., 2010). Kanan (2010) yaptığı çalışma ile HAA oluşumunun klor/toplam organik karbon (TOK) oranı ve pH ile doğru orantılı olarak arttığını göstermiştir. Havuz sularında yapılan çalışmalarda DCAA ve TCAA'nın en yaygın görülen HAA türleri olduğu ve toplam HAA konsantrasyonun %93-95'ini oluşturduğu gözlemlenmiştir (Simard vd., 2013; Yeh vd., 2014; Teo vd., 2015). Sıcaklık artışı, HAA oluşumunu önemli derecede arttırmaktadır (Kanan ve Karanfil 2011). HAA ile ilgili yapılan bazı çalışmalardan elde edilen sonuçlar Tablo 2'de özetlenmiştir. Kapalı ve açık havuzlarda yapılan incelemelerde ortalama HAA konsantrasyonu sırasıyla 413 ve 808 µg/L olarak tespit edilmiştir (Simard vd., 2013). Ek olarak, İspanya'da yapılan bir çalışmada toplam HAA konsantrasyonu 1300-3200 µg/L

aralığında tespit edilmiştir (Loos ve Barcelo 2001; Kanan 2010). Aynı çalışmada en yaygın görülen HAA türlerinden olan DCAA ve TCAA konsantrasyonları sırasıyla 52-647 µg/L ve 57-871 µg/L aralığında gözlemlenmiştir (Loos ve Barcelo 2001; Kanan 2010).

Tablo 2. Yüzme havuzlarında HAA bileşenlerinin konsantrasyonu

Havuz	HAA Bileşenlerinin Konsantrasyonu (µg/L)									Ref
Tipi	CAA	DCAA	TCAA	BAA	DBAA	BCAA	BDCAA	DBCAA	TBAA	
Kapalı	T.E.	23	461	T.E.	2	2	7	3	T.E.	(Manasfi vd., 2016)
	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	72	4	T.E.	4	53	(Manasfi vd., 2016)
Kapalı*	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	63	5	T.E.	4	39	(Manasfi vd., 2016)
	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	63	5	T.E.	3	36	(Manasfi vd., 2016)
Açık		44-195	33-98							(Wang vd., 2014a)
Kapalı		5-60	6-90							(Sá vd., 2012)
Kapalı	1-13	0,5-54	0,5-73	0,5-20	0,1-12**	0,5-25		0,2-9	0,4-1	(Sá vd., 2012)
Kapalı*	1-96	1-9	3-87	4-160	11-1100	5-220	1-20	36-240	4-430	(Parinet vd., 2011)
		14-250	20-630							(Lee vd., 2010)
Kapalı		<0,5-32	1-86							(Lee vd., 2010)

TE:Tespit Edilemedi.

*Doldurma suyu olarak deniz suyu kullanılmıştır.

**DBAA+BDCAA

Yüzme havuzunun kapalı veya açık tipte olması; su ve hava fazında bulunan DYÜ türü ve konsantrasyonlarını doğrudan etkilemektedir. Açık yüzme havuzları dış ortamlardan gelecek kirleticilere karşı savunmasızdır ve çeşitli DYÜ öncülleri rüzgar veya yağışlarla beraber yüzme havuzuna karışabilmektedir. Bu durum açık yüzme havuzlarında öncül miktarının artmasına yol açarak DYÜ oluşum potansiyelinin artmasıyla sonuçlanmaktadır. Buhar basıncıyla buharlaşma hızı lineer olarak artmaktadır (Shin vd., 2016). Yüzme havuzlarında suda oluşan yüksek buhar basıncına sahip THM'lar buharlaşarak havadaki konsantrasyonları artış göstermektedir. Kapalı yüzme havuzlarında havalandırma hızının THM emisyon hızından düşük olması durumunda ortamdaki havada THM konsantrasyonu artış gösterebilmektedir (Chowdhury vd., 2014). Emisyon hızı iki faz arasındaki konsantrasyon gradyanına bağlıdır. Konsantrasyon gradyanının fazla olması durumunda emisyon hızı da artmaktadır (Ho vd., 2011). Açık yüzme havuzlarında, ortamdaki havada THM

konsantrasyonu, kapalı yüzme havuzlarındakinden düşük olduğundan dolayı konsantrasyon gradyeni fazladır ve emisyon daha fazla olmaktadır. Emisyon hızının artışı, açık yüzme havuzlarının suyundaki THM konsantrasyonunun düşmesini sağlamasına karşın kapalı yüzme havuzlarında düşük havalandırma hızından dolayı havadaki THM konsantrasyonunun yüksek olmasından dolayı emisyon hızı düşük olmakla beraber su ve hava fazında THM konsantrasyonları yüksektir. Bu nedenden ötürü kapalı yüzme havuzlarındaki THM riski açık yüzme havuzlarından daha yüksektir. HAA'lerin buhar basınçları nispetten düşüktür. Düşük buhar basıncından dolayı emisyon hızı düşük olan HAA'ler daha çok su fazında birikim yapmaktadır. Örnek verecek olursak 20°C'de THM grubundan CHCl_3 'ün buhar basıncı 180 mm Hg'ken HAA grubundan DCAA'in buhar basıncı 0,19 mm Hg'dir (Sigma Aldrich Chloroform Properties; Sigma Aldrich Dichloroacetic Acid Properties). THM ve HAA'ların su ve hava fazında gösterdikleri kütle transfer mekanizması buhar basıncı ve konsantrasyon gradyanı tarafından fazlasıyla etkilenmektedir. Bu bağlamda yüzme havuzunun açık veya kapalı tipte olması kütle transfer mekanizmasını etkileyerek su ve hava fazındaki konsantrasyonları belirlemektedir.

2.2 Yüzme Havuzlarında DYÜ Öncülleri

Havuz sularında bulunan DYÜ öncülleri genel olarak iki grupta incelenmektedir. Bunlar yüzücülerden gelen organik/inorganik yüklemeler ve doldurma suyunun içerdiği DOM ve bromürdür (Kanan ve Karanfil, 2011). Bu öncüller çok farklı özelliklere sahiptir ve DYÜ oluşumu ile türleşme üzerinde farklı reaktivite sergilediği varsayılmaktadır (Kanan, 2010). Doldurma suyu kalitesindeki farklılıklar, giren yüzücü sayısı ve hijyeni, havuzun yapısal ve işletme şartları bakımından farklılıklarının bulunması gibi nedenlerden dolayı her havuzda farklı DYÜ-Oluşum Potansiyeline (DYÜ-OP) rastlanması muhtemeldir.

Doldurma suyu, genellikle şebeke suları ve/veya yeraltı suyu kaynaklarından temin edilmektedir. Bu iki tip su kaynağı da içeriklerinden dolayı çok farklı karakteristiktir ve bu yüzden her iki su tipi ile doldurulan havuzlarda DYÜ oluşumu ve türü farklılık göstermektedir. Eğer doldurma suyu şebeke sisteminden sağlanıyorsa dağıtım öncesi arıtma tesisinin performansı bu noktada önem kazanmaktadır. Ancak doldurma suyu kaynağı olarak yeraltı suyu kullanılıyor ve ön arıtma uygulanmıyorsa yeraltı suyunun karakteristiğine bağlı olarak sudaki DOM, DYÜ oluşumu için belirleyici olacaktır (Kanan ve Karanfil, 2011). İçme sularında DYÜ oluşumundaki ana öncül, DOM olarak kabul edilmektedir. Ancak, bu olgu yüzme havuzları için geçerli değildir. Bunun sebebi; DOM, DYÜ oluşumuna katkı sağlasa da,

yüzücülerden gelen organik yüklemelere kıyasla ihmal edilebilecek kadar az miktarlarda olmaktadır (Chowdhury vd., 2014).

İVA; başlıca idrar, ter, kir, tükürük, vücut hücreleri (cilt hücreleri, saç vb.) ve kozmetiklerden (güneş kremleri, losyonlar, sabun artıkları gibi sentetik kimyasallar) oluşmaktadır (Kanan ve Karanfil, 2011). Özellikle amonyak, üre, çeşitli amino asitler (arginin gibi), kreatinin, sitrik asit, ürik asit, glukonik asit ve sodyum klorür gibi idrar ve ter bileşenleri yüzücülerden salınan ana bileşenlerdir (Barbot ve Moulin, 2008; Anipsitakis vd., 2008; Kanan ve Karanfil, 2011). Weng ve Blatchley (2011) havuz suyuna salınan ter miktarını 823-1760 mL/insan-gün ve salınan üre miktarını 55-117 mL/insan-gün olarak belirtmiştir. Terdeki; toplam azot, üre, kreatinin, amino asit ve amonyak konsantrasyonları sırasıyla 224-992, 680-1180, 4,6-7, 45 ve 180 mg/L'dir (Aggazzotti vd., 1998; Florentin vd., 2011; Chowdhury vd., 2014). Sonuç olarak üre, amonyak ve kreatinin yüzme havuzlarına salınan en yaygın bileşiklerdir (Schmalz vd., 2011; Chowdhury vd., 2014). THM ve HAA oluşumuna en fazla katkıyı vücut sıvı türevlerinin bileşenlerinden sitrik asit'in verdiği belirtilmiştir (Kanan ve Karanfil, 2011). Kim vd.'in 2002 yılında yaptığı çalışmada (Kim vd., 2002), saç, losyon, salya, deri, üre ve bunların karışımının yarattığı DYÜ oluşum potansiyelini incelemiştir. Kim vd. (2002) yaptığı bu çalışmada DYÜ-OP ile TOK konsantrasyonları arasında yüksek bir ilişki/bağıntı ($r^2=0,78$) olduğunu göstermiştir. Chowdhury (2014), Judd ve Black'in (2000) yılında yaptıkları çalışmada, üre ve ter konsantrasyonunu sırası ile 50 mL/L ve 200 mL/L olarak bulmasından yola çıkarak yaptığı basit bir işlemle; olimpik havuzun 1000 m³ kadar su aldığı göz önüne alındığında, havuzda 50 litre idrar ve 200 litre ter olduğunu göstermiştir. Doldurma suyunda bulunan DOM'ye göre, vücut sıvı türevlerinin; THM'den çok HAA oluşumuna sebep olduğu görülmüştür (Chowdhury vd., 2014). Weng ve Blatchley (2011)'in kişi başı ter ve idrar salınım verilerini yukarıdaki verilerle karşılaştırdığımızda idrar ve ter için sırası ile 429-910 ve 114-243 kişi aralığına denk gelmektedir. Aynı havuzda aynı anda; ter ve idrar için farklı sayıda yüzücünün kirletici kaynağı olması mümkün olmayacağına göre; farklı havuzlardaki kirletici kompozisyonunun ciddi anlamlarda değişmesinden kaynaklı oluşan DYÜ'lerin kompozisyonu da ciddi farklılıklar göstermektedir.

2.3 Dezenfeksiyon Yönteminin DYÜ Oluşumuna Etkisi

Kolera gibi su kaynaklı salgın hastalıkların önlenmesi için klor, kloramin ve klor dioksit gibi klor türevleri, ozon, ve UV ışınları sularda bulunan patojen mikroorganizmaların bulunması ve yayılmasını önlemek amacıyla dezenfektan olarak kullanılmaktadır (Jeong vd., 2016). Dezenfektanlar; patojen mikroorganizmaları etkin bir şekilde yok ederken DOM, insan

kaynaklı kirleticiler, brom ve iyot varlığında kanserojen olduğu bilinen DYÜ'lerin oluşmasına neden olmaktadır. Klorun uçucu olan yapısı nedeniyle, sabit klor konsantrasyonun ve etkin dezanfeksiyonun sağlanması için sürekli dozlanması gerekmektedir (Biswas vd., 2016). Ozon kararsız bir formda olduğundan dezanfeksiyonda etkin olmasına rağmen tek başına kullanım için uygun değildir. UV; ozon gibi suda bakiye dezanfektan bırakmaması nedeniyle tek başına kullanımı etkin bir dezanfeksiyon sağlayamazken, klor ve kloramin gibi uzun süre etkin olan dezanfektanlarla beraber kullanılır. Kapalı yüzme havuzlarında klor türü olarak genellikle sodyum hipoklorit (sıvı çamaşır suyu), kalsiyum hipoklorit veya klor gazı kullanılırken (Ford Red, 2007), açık yüzme havuzlarında ise kararlı klor ürünleri (kararlı klor granülleri, klorlu izosiyanürat ve klor tabletleri) kullanılmaktadır (Chowdhury vd., 2014). Bromlu dezanfektan kullanımı durumunda; bromun klorla kıyasla daha hızlı reaksiyon gerçekleştirmesi nedeni ile bromlu DYÜ oluşumu daha yüksek oranda gerçekleşmektedir (Teo vd., 2015). Farklı dezanfeksiyon senaryolarının THM ve HAA bileşenlerinin türleşmesi üzerine olan etkileri sırasıyla Tablo 3 ve Tablo 4'de gösterilmiştir.

Tablo 3. Dezanfektan Türünün THM Bileşenlerinin Konsantrasyonuna Etkisi

Dezanfeksiyon Yöntemi	THM Bileşenlerinin Konsantrasyonu (µg/L)				Ref
	CHCl ₃	CHCl ₂ Br	CHClBr ₂	CHBr ₃	
Klor	<46	<7	T.E.	T.E.	(Lee vd., 2010)
Klor/Ozon	<21	<3	T.E.	T.E.	
EGMO	<40	<34	<32	<18	
Klor	54	7	2	1	(Cimentiere ve De Laat 2014)
Klor/UV (23,5 kJ/m ²)	85	15	3	1	
Klor/UV (47 kJ/m ²)	100	17	3	0,5	
Klor	154–333	9–318	2–16	15–60	(Hang vd., 2016)
Klor/Ozon	96–212	85–141	2–5	39–59	

T.E. : Tespit Edilemedi

EGMO: Electrochemically Generated Mixed Oxidants

Ülkemizde 27866 sayılı ve 06.03.2011 tarihli “Yüzme Havuzlarının Tabi Olacağı Sağlık Esasları Hakkında Yönetmelik” isimli yönetmeliğin Ek 1’inde havuz sularının kimyasal özellikleri kısmında klor ve klorlu bileşiklerin sınır değerler verilmiştir. Kapalı yüzme havuzu suyunda bulunması gereken serbest klor konsantrasyonu aralığı 1 - 1,5 mg/L iken açık yüzme havuzunda bu değer 1 - 3 mg/L olarak belirlenmiştir. Ayrıca suyun dezanfeksiyonu için ozon, UV, klordioksit ve diğer dezanfeksiyon sistemlerinin kullanıldığı havuzlarda serbest klor konsantrasyonu 0,3-0,6 mg/L olarak sınırlandırılmıştır (YHTOSEHY, 2011).

Ozon kullanımı THM oluşumunu azaltabilmektedir (Lee vd., 2009). Kolaylıkla buharlaşması, toksik ve havadan ağır olması, rahatsızlıklara yol açması ve olumsuz sağlık etkileri oluşturabilmesi ozonun en büyük dezavantajlarıdır. Ayrıca bakiye bırakmaması ve yüksek dozlarda kullanım gerektirmesi ozon kullanımını kısıtlamaktadır (Venczel vd., 1997; Kleiser ve Frimmel, 2000; Lee vd., 2010; Peng vd., 2016). Ozon etkili bir dezenfektan olmasına rağmen tek başına kullanıldığında sistemden çabuk uzaklaşması nedeniyle salgın hastalıkların önlenmesi adına risk oluşturmaktadır. Ozon kullanılan sistemlerde dezenfeksiyon sonrası sistemde bakiye dezenfektan bulunması için klorlama yapılmalıdır.

Tablo 4. Dezenfektan Türünün HAA Bileşenlerinin Konsantrasyonuna Etkisi

Dezenfektan	HAA Bileşenlerinin Konsantrasyonu (µg/L)									Ref
	CAA	DCAA	TCAA	BAA	DBAA	BCAA	BDCAA	DBCAA	TBAA	
Klor	-	14-246	20-636	-	-	-	-	-	-	(Lee vd., 2010)
Klor/Ozon	-	0,3-32	1-86	-	-	-	-	-	-	
EGMO	-	2-99	1-413	-	-	-	-	-	-	
Klor/Ozon	0,24-475	36-535	0,14-49	0,34-103	≤0,44	190-657	≤0,38	-	0,36-122	(Hang vd., 2016)
Klor	0,24-50	0,34-676	0,14-59	0,34-27	≤0,44	14-1353	≤0,38	-	≤0,36	
Klor	8	168	183	-	<1	8	-	-	-	
Klor/UV (23,5 kJ/m ²)	10	158	187	-	<1	5	-	-	-	(Cimentiere De Laat 2014)
Klor/UV (47 kJ/ m ²)	9	147	144	-	<1	7	-	-	-	

* Çalışma kapsamında analiz edilmemiştir.

Suların dezenfeksiyonunda yukarıda sayılan dezenfektanlar dışında, elektrokimyasal olarak üretilen karışık oksidantlar (Electrochemically Generated Mixed Oxidants; EGMO) teknolojisi de kullanılmaktadır (Lee vd., 2010). EGMO teknolojisi elektrolitik hücrelerde tuz (3000-6000 mg/L), su ve elektriğin kombinasyonu ile gerçekleştirilmektedir. Elektrolitik hücrelerinde 240-400 V'luk bir gerilim uygulanmaktadır. EGMO tarafından üretilen birincil oksidan HOCl formundaki klordur (USACHPPM, 2006; Lee vd., 2010;). Çeşitli çalışmalar, EGMO tarafından üretilen birincil oksidanın klor olduğunu ortaya koymuştur (Petermarakis ve Fountoukidis 1990; Venczel vd., 1997; Kerwick vd., 2005; Lee vd., 2010). Klorun baskın oksidan olmasından dolayı, EGMO ile yapılan dezenfeksiyon işlemi, klor dezenfeksiyonu ile benzerlik göstermektedir (Chowdhury vd., 2014).

2.4 Kapalı Yüzme Havuzlarındaki Sağlık Riskleri

Yüzme; akciğer fonksiyonlarını geliştirmek ve vücudun zinde tutulmasını sağlamak adına sağlıkçılar tarafından sıklıkla tavsiye edilen bir fiziksel aktivitedir (Font-Ribera vd., 2011). Yüzmenin astımlı çocuklar üzerinde olumlu etkilerinin olduğunu gösteren çalışmalar da mevcuttur (Yılmaz vd., 2004). Ancak, patojen mikroorganizmaların faaliyetlerini engellemek için uygulanan dezenfeksiyon işleminin bir sonucu olarak havuz suyunda dezenfektan ve yan ürünlerin birikimi meydana gelmektedir. Bu oluşan yan ürünler insan sağlığı üzerinde olumsuz etkiler gösterebilmektedir (Weisel vd., 2009). Yüzme havuzlarının fizik tedavi amacıyla kullanımı; dış etkenlere daha hassas olan hasta ve yaşlı kişilerin maruziyet riskini arttırmaktadır. Bazı çalışmalarda fiziksel gelişimlerini henüz tamamlamamış çocukların DYÜ'lere maruz kalmaları sonucu ileriki yaşlarda astım gibi kronik akut solunum yolu rahatsızlıklarının görülme sıklığında artış olduğu belirlenmesine rağmen metodolojik sınırlamalar nedeniyle henüz kanıtlanmamıştır (Chowdhury vd., 2014). THM'lerin uçucu yapısından dolayı kapalı yüzme havuzlarının iç hava kalitesinde meydana gelen bozulmalar, sadece yüzücüleri değil çalışanların sağlığını da tehdit etmektedir. DYÜ'lerin hem havada hem de suya bulunması sebebiyle çalışmanın planlanması, maruziyetlerin tespiti ve hesaplanması, DYÜ'lerin oluşumu ve kontrol senaryolarının belirlenmesi son derece kompleks bir hal almaktadır.

Çin sıçanının yumurtalıkları üzerinde yapılan sitotoksikite çalışmalarında havuz suyunun çeşme suyuna göre çok daha toksik olduğu tespit edilmiştir (Plewa vd., 2011). Ancak, Ames testi kullanılarak yapılan başka bir çalışma, yüzme havuzları ile klorlu içme sularının aynı mutajenite potansiyeline sahip olduğunu göstermiştir (Richardson vd., 2010; Teo vd., 2015). Panyakopa (2008), Tayland'ta yaptığı çalışmada yüzme havuzlarından kaynaklı kanser riskini $7,53 \times 10^{-4}$ olarak belirlemiştir. Lee vd. (2009), Kore'deki 183 kapalı yüzme havuzlarında yapılan çalışmada THM'in solunması ile kanser riskini $7.77 \times 10^{-4} - 1.36 \times 10^{-3}$ aralığında belirlemiştir. Chen ve Yang (2012); Tayvan'daki bir çalışmada, erkek ve kadın yüzücülerde kanser riskini sırasıyla 6.87×10^{-5} ve 5.46×10^{-5} olarak belirlemiş ve riskin %99'dan fazlasının soluma yolu ile oluştuğunu bildirmiştir. Villavueva vd. (2007), uzun süreli maruziyetlerde mesane kanseri ile yüzme havuzlarının ilişkisi olduğunu bildirmiştir. Florentin (2011), THM'in konsantrasyonunun ve maruz kalınan sürenin artması ile kolon kanseri riskinin artabileceğini göstermiştir. Fare ve sıçanlarda; kloroforma maruziyet sonucu, kronik böbrek tümörlerinin görülme sıklığında artış meydana gelmiştir (Jorgenson vd., 1985). THM çok uçucu ve ölçüm prosedürü oturmuş bir DYÜ olduğu için belirlenen riskler çoğunlukla THM kaynaklıdır, ancak yüzme havuzu ortamı diğer DYÜ türlerini de içermektedir. İnsan sağlığına etkilerini daha iyi

anlamak için kompleks bir kompozisyona sahip olan DYÜ'lerin riskleri iyi anlaşılmalıdır (Chowdhury vd., 2014). Bu bağlamda diğer DYÜ gruplarının (HAA, HAN, HNM vb.) sağlık üzerine oluşturacağı etkiler konusunda literatürde büyük açık bulunmaktadır.

Bu kapsamda yapılan literatür çalışmasında elde edilen önemli dikkat çekici sonuçlar aşağıda maddeler halinde sunulmuştur;

- Bir taraftan havuz suyunun hijyen parametrelerini sağlamak adına dezenfeksiyon yapılması gerekirken, diğer taraftan dezenfektan ile İVA ve/veya DOM reaksiyona girerek mutajenik ve kanserojenik olduğu varsayılan DYÜ'lerin oluşmasına sebep olmaktadır,
- Uçuculuğunun fazla olması sebebiyle daha çok yüzme havuzlarının iç ortam havasında tespit edilen THM, özellikle solunum yoluyla vücuda alınmasıyla risk oluşturmaktadır,
- Havuz suyunda ise doldurma suyunun içindeki safsızlıklar ve İVA'lar ile oluşan HAA'lere THM'lerden daha fazla rastlanmaktadır,
- Havuzlardaki DYÜ'lere maruz kalan kişiler daha çok kullanıcılar ve havuzda bulunan görevlilerdir. Suda ve havada DYÜ bulunması hem solunum hem de deri yoluyla vücuda alınmasına yol açarak sağlık açısından büyük risk oluşturmaktadır. Bu riski azaltmak için DYÜ'lerin azaltılması ve çok iyi bir şekilde hava ventilasyonun sağlanması gerekmektedir,
- Dezenfeksiyon yöntemleri DYÜ oluşumunu doğrudan etkilemektedir. Ancak ucuz olması, kolay uygulanması ve bakiye bırakması nedeniyle en çok kullanılan dezenfektan klordur. Klorun DYÜ oluşumunu azaltmak için ise DYÜ öncüllerinin giderilmesi ve/veya uygun dezenfektan türünün kullanılması gerekmektedir. Bu bağlamda yüzme havuzlarındaki arıtma sistemleri öncüllerin giderilmesi açısından oldukça önem taşımaktadır.
- Kompleks bir konu olan yüzme havuzlarında DYÜ üzerine yapılacak disiplinlerarası çalışmalar, konunun anlaşılması hususunda önem arz etmektedir. Bu amaçta yapılacak uzun vadeli izleme çalışmalarıyla elde edilecek veriler bu alana ışık tutacaktır.

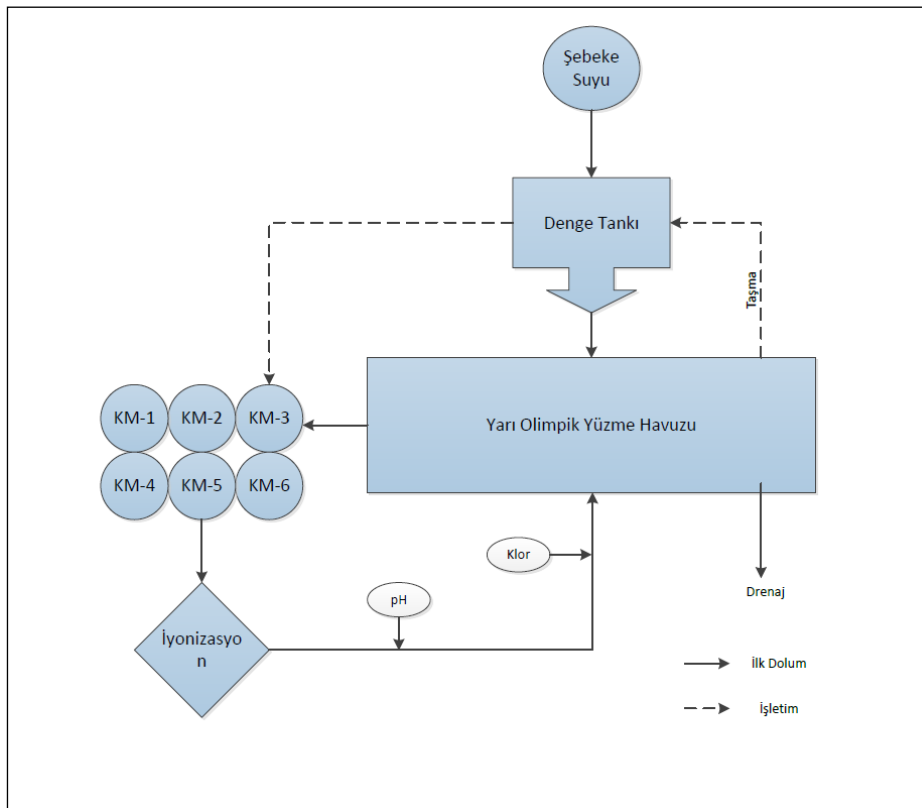
3. GEREÇ VE YÖNTEM

3.1 Numuneler

3.1.1 Gerçek havuzlarda yapılan izleme çalışmaları

SDÜ 29 Ekim Olimpik Yüzme Havuzu

Süleyman Demirel Üniversitesi 29 Ekim kapalı yüzme havuzu 25 x 50 x 2,33 metre boyutlarında olimpik yüzme havuzudur. Havuzun akım şeması Şekil 1'de gösterilmiştir. Havuzu doldurmak için üniversite şebeke suyu kullanılmaktadır. Şebekeden alınan su öncelikle 250 ton hacimli denge tankında depolanmaktadır. Depolanan su temizlenmesi ve partiküllerden arındırılması için filtrasyon işlemine tabi tutulmaktadır. Filtrasyon işlemi 6 adet kum filtresi (3,14 m² filtrasyon alanı, 35,5 PSI çalışma basıncı, 2000 mm filtre çapı) yardımıyla gerçekleştirilmektedir. Filtreden geçen sular daha sonra iyonizasyon sistemine girmektedir. Havuzun tamamen dolması ile son basamak olan klor ile dezenfeksiyon gerçekleştirilmektedir. Havuz kullanım yoğunluğuna bağlı olarak değişiklik gösteren klor kullanımı ortalama olarak günlük 3 kg'dır.



Şekil 1. SDÜ kapalı yüzme havuzu akım diyagramı

Havuzda filtrelerin tıkanıklığına bağlı olmak üzere yaklaşık 2 ayda bir ters yıkama gerçekleştirilmektedir. Havuz temizliği gerçekleştirilirken yaklaşık olarak 10 günde bir çöktürücü kullanılır ve robot yardımı ile çöken flokların temizliği yapılmaktadır. Havuz suyunun berraklığına bağlı olarak parlatici kullanılmaktadır ve genellikle bu işlem 10 günde bir yapılmaktadır. Havuz suyu sıcaklığı genellikle 26-28 °C değerlerinde arasındadır. Bu sıcaklığı sağlayabilmek için eşanjör kullanılmaktadır ve hava şartlarına bağlı olarak güneş enerjisinden de faydalanılmaktadır.

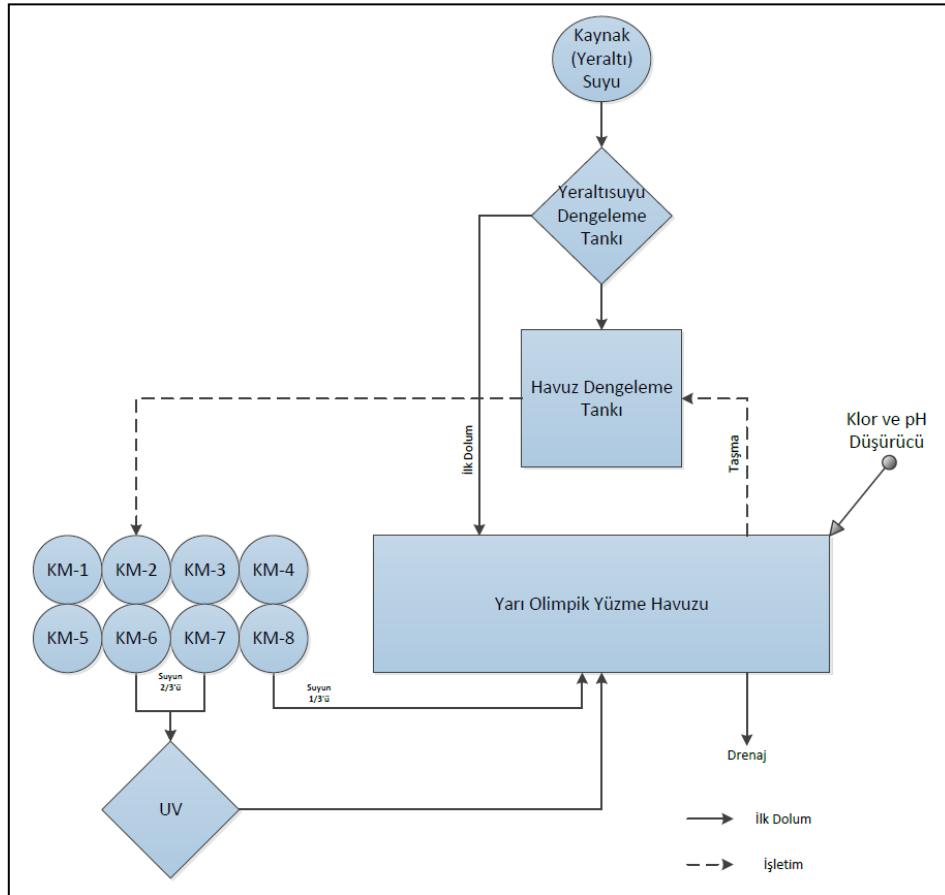
Havuz suyu projedeki izleme başlamadan hemen önce ilgili kurum yetkilileri tarafından tamamen yenilenmiştir. Böylece havuz kullanımı ile oluşan DYÜ'lerin ilişkisi rahatlıkla tespit edilebilecektir. Havuz kullanılmadan önce alınan ilk numunelerde serbest ve toplam klor, iletkenlik, alkalinite, sertlik, bulanıklık, UV₂₅₄, amonyak, TOK, ve AOX analizleri gerçekleştirilmiştir ve sonuçlar Tablo 5'de verilmiştir.

Tablo 5.SDÜ kapalı yüzme havuzu analiz sonuçları

	SDÜ Havuzu Dolum Sonrası
Serbest Klor	0,55 mg/L
Toplam Klor	0,82 mg/L
İletkenlik	588 µS/cm
Alkalinite	114 mg/L CaCO ₃
Sertlik	274 mg/L CaCO ₃
Bulanıklık	0,09 NTU
UV ₂₅₄	0,022 cm ⁻¹
Amonyak	<0,01 mg/L NH ₃
TOK	1,30 mg/L
pH	7,43
Sıcaklık	25,4 °C
TN	2,08 mg/L
AOX	100 µg/L

Tahsin Bilginer Yarı Olimpik Yüzme Havuzu

Tahsin Bilginer kapalı yüzme havuzu 25 x 16 x 2 metre boyutlarında yarı olimpik yüzme havuzudur. Havuzu doldurmak için yeraltı suyu kullanılmaktadır. Havuza ait akım şeması Şekil 2'de verilmiştir. Kuyudan alınan su öncelikle kaynak deposunda depolanmaktadır. Depolanmış su hidroforlar yardımı ile havuz denge tankına basılmaktadır. Havuz denge tankında toplanan su daha sonra havuza verilerek burada su içerisinde bulunan partiküllerin çökmesi beklenmektedir. Havuz tabanında biriken partiküller manuel ya da robot vasıtasıyla temizlenmektedir. Kaba partiküllerden arındırılan kaynak suyu bir sonraki adım olan filtrasyon işlemine tabi tutulmaktadır. Filtrasyon işlemi için 8 adet (0,64 m² filtrasyon alanı, 900 mm filtre çapı, 0,4-0,8 mm tanecik çapı, 28,4 PSI çalışma basıncı) yüksek hızlı kum filtresi kullanılmaktadır. Filtrasyon bitiminden çıkan suların 1/3'ü direk havuza verilmektedir kalan 2/3'ü ise UV'den geçirilerek havuz doldurma işlemi tamamlanmaktadır. Doldurulan havuz daha sonra klorla dezenfeksiyon işlemine tabi tutulmaktadır ve günlük 1000 lt su için 1200 gr toz klor kullanılmaktadır.



Şekil 2. Tahsin Bilginer kapalı yüzme havuzu akım diyagramı

Havuzlarda bulunan filtrelerin temizliğinde yapılan ters yıkama sırasında atılan suyun yerine alınan taze su ve havuz kullanım yoğunluğuna bağlı olarak eklenen taze su sürekli olarak havuza girmekte olup giren taze su kadar atık su dışarı atılmaktadır. Havuzun çok yoğun kullanımda olduğu dönemlerde yaklaşık 1,5 ay süresince havuza giren toplam taze su miktarı havuzun hacmi kadar olduğu bilgisi proje başlangıcı öncesi ön bilgi olarak havuz yetkililerinden elde edilmiştir. Aynı zamanda bu süre zarfında havuz kullanıma açık halde olduğu özellikle vurgulanmıştır. En yoğun zamanlardan olan yaz okulu döneminde haftada 3 kez ters yıkama gerçekleştirilmektedir ve bu işlem sırasında ortalama olarak 60-70 ton havuz suyu kullanılmaktadır. Havuz suyu sıcaklığı 26-28 °C değerlerinde arasında olup bu sıcaklığı sağlayabilmek için eşanjör kullanılmaktadır. Havuz suyu pH değeri 6,8-7,2 arasında değişiklik göstermektedir. Havuz suyunun dezenfeksiyonunda toz klor (stabilizatörsüz) kullanılmaktadır. Havuz suyunun filtrasyon ve fiziksel temizleme işlemlerinin dışında suyun dengesini sağlamak adına yosun önleyici, çöktürücü ve parlatici/iyot tutucu kimyasalları da kullanılmaktadır. Genellikle ayda 1 kez uygulanan bu işlemler havuzun kullanım yoğunluğuna bağlı olarak değişkenlik göstermektedir. Projedeki izleme çalışmaları öncesi havuz suyu tamamen yenilenmiş olup havuz dolumu sonrası ve kullanımı öncesi havuz suyundan alınan numunelerde serbest ve toplam klor, iletkenlik, alkalinite, sertlik, bulanıklık, UV₂₅₄, amonyak, TOK ve AOX analizleri gerçekleştirilmiştir ve sonuçlar Tablo 6' da verilmiştir.

Tablo 6. Tahsin Bilginer kapalı yüzme havuzu analiz değerleri

	Tahsin Bilginer Havuzu Dolum Sonrası
Serbest Klor	0,52 mg/L
Toplam Klor	0,58 mg/L
İletkenlik	646 µS/cm
Alkalinite	170 mg/L CaCO ₃
Sertlik	210 mg/L CaCO ₃
Bulanıklık	0,10 NTU
UV₂₅₄	0,030 cm ⁻¹
Amonyak	0,12 mg/L NH ₃
TOK	1,99 mg/L
pH	7,89
Sıcaklık	26 °C
TN	2,39 mg/L
AOX	210 µg/L

3.1.2 Model havuz suları ile yapılan çalışmalar

Yüzme havuzlarında 2 ana DYÜ öncülleri mevcuttur 1) şebekeden alınan doldurma suyundan gelen DOM 2) yüzücüler tarafından salınan ter ve idrar bileşenleri, deri parçaları, saç, mikroorganizmalar, kozmetikler ve diğer insanla ilgili ürünler gibi vücut atıklarıdır (İVA). Bu iki tür DYÜ öncülleri oldukça farklı yapılara sahip oldukları için, havuzlardaki bu öncüllerin karışımı sonucu oluşacak DYÜ, içme sularında oluşan DYÜ'den farklı özellik gösterecektir. DOM'un DYÜ oluşumuna etkisinin yanında model havuz testlerinde kullanılan ham suya İVA çözeltileri ilave edilerek gerçek tesis işletim koşullarındaki oluşan muhtemel DYÜ'ler tespit edilmiştir. İnsan atıklarını toplamak ve korumak mümkün olamayacağı için literatürde kullanılan model olarak hazırlanan İVA'yı temsil eden karışımlar hazırlanmıştır. Literatürde yer alan 3 farklı İVA karışımı Tablo 7'de verilmiştir. Bu karışım her bir yüzücünün ortalama bir yüzmede havuza 200 mL ter ve 50 mL idrar bırakmasını simüle etmektedir. Yapılan deneysel çalışmalar doğrultusunda havuz suyunu simüle edebilmek için Goeres vd. (2004) tarafından önerilen insan vücut atığı (İVA-G) çözeltisi kullanılmıştır. Yüzme havuzlarında DYÜ oluşum potansiyeli açısından İVA-G diğer iki İVA (İVA-J ve İVA-B) ile karşılaştırıldığında gerçek havuz suyunu daha gerçekçi temsil etmekte olduğu literatürde vurgulanmıştır (Kanan, 2010). Bu bağlamda model havuz sularının hazırlanmasında proje kapsamında İVA-G çözeltisi kullanılmıştır.

Tablo 7. Yüzme havuzlarına salınan simüle İVA içeriği

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

3.2 Yöntem

3.2.1 İş Paketi No.1: Kalibrasyonların hazırlanması ve minimum deteksiyon limitlerinin belirlenmesi

DYÜ kalibrasyonları: THM, HAA, HNM ve HAN kalibrasyonlarının hazırlanması için her bir DYÜ türü için analitik saflıkta kalibrasyon ana stok çözeltisi temin edilmiştir. İlk olarak metil tersiyer bütül eter (MTBE) içerisinde kalibrasyon standartlarını hazırlama için ara stok hazırlanmıştır. Daha sonra bu ara stok kullanılarak distile ve deiyonize su (DDS) içerisinde en az 6 farklı konsantrasyondan oluşan kalibrasyon standartları hazırlanmıştır. Örneğin THM ana stoğundan 1000 µg/L stok çözeltisi hazırlanmış ve çeşitli seyreltme oranlarına göre 1, 5, 10, 25, 50 ve 75 µg/L konsantrasyonlarında 6 tane kalibrasyon standartları hazırlanmıştır. Kalibrasyon standartlarının hazırlanmasında numuneler ile aynı ekstraksiyon metot kullanılmıştır ve Numuneler ve standartlar aynı metota ECD sahip Agilent 6890 GC ve Agilent Chem-Station yazılım kullanılarak analiz edilmiştir.

3.2.2 İş Paketi No.2: Kapalı yüzme havuzlarında DYÜ tespiti

Süleyman Demirel Üniversitesi (SDÜ) 29 Ekim Olimpik Yüzme Havuzu ile Isparta Gençlik ve Spor İl Müdürlüğüne bağlı Tahsin Bilginer Yarı Olimpik Yüzme Havuzundan yaklaşık 1 yıl boyunca (48 hafta) numune alımları gerçekleştirilmiştir. Proje başlangıcında 52 haftalık numune alım planı yapılmış olup havuz yönetiminin havuz suyunu tamamen yenilemesi kararı ile projedeki izleme süresi 48 haftada tamamlanmıştır. Numuneler havuzdan taşan suların bişleşerek karıştığı kısımdan alınmıştır. SDÜ havuzunda üniversitenin klorlu şebeke suyu doldurma suyu olarak kullanılmaktadır. Tahsin Bilginer havuzunda ise havuza ait kuyudan direk klorsuz su çekilmektedir. Numuneler havuzlardan haftalık olarak alınmıştır. Haftanın hangi günü alınmasına ise yapılan ön izlemeler neticesinde karar verilmiştir. Her iki havuzda da birer haftalık havuz kullanımları ve havuz suyu kalitesi izlenmiş olup su kalitesi açısından herhangi bir farklılık tespit edilmemiştir. Bu yüzden havuzun en fazla kullanıldığı gün olan Pazar günü numune alım günü olarak belirlenmiştir. Tüm numuneler her hafta pazar günü akşam son seans sonrası alınmıştır. Alınan numunelerde sıcaklık, pH, serbest klor, toplam klor ve iletkenlik ölçümleri numune alım noktalarında anlık olarak ölçülmüştür (Şekil 3). Ölçümler tamamlandıktan sonra klorla reaksiyonun durdurmak amacıyla ölçülen bakiye klor değerlerine göre belirlenen stokiyometrik oranlarda sodyum sülfid (Na_2SO_3) eklenmiştir. Su numuneleri, karanlık koşullarda ve buz kalıplarının bulunduğu özel termoslarda en kısa zamanda laboratuara getirilmiş ve analizler yapılmaya kadar +4°C'de

buzdolabında saklanmıştır. Numunelerde AOX, THM, HAN, HNM ve HAA analizlerinin yanı sıra sertlik, alkalinite, UV_{254} , $SUVA_{254}$, TA, ÇOK, ÇOA, NO_3^- , NO_2^- , NH_3-N , Br^- ölçümleri de gerçekleştirilmiştir.

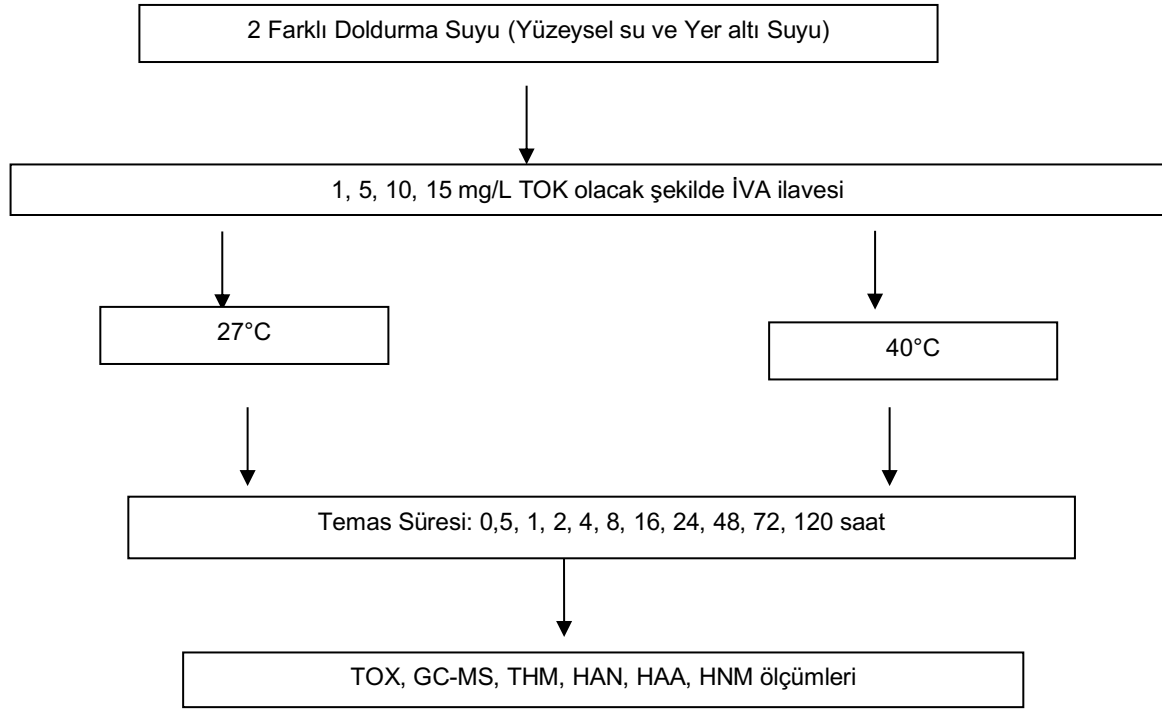


Şekil 3. a-c: saha ölçümleri sırasında çekilen fotoğraflar, d: SDÜ 29 Ekim Yüzme Havuzu, e: Tahsin Bilginer Yüzme Havuzu, f: SDÜ Yüzme Havuzu numune alma noktası, g: Tahsin Bilginer Yüzme Havuzu numune alma noktası

3.2.3 İş Paketi 3: DOM ve İVA'nın DYÜ oluşumuna etkisi

Üçüncü iş paketinin amacı DOM ve İVA'nın DYÜ oluşumuna etkisinin belirlenmesidir (Şekil 4). Ayrıca bu iş paketinde sıcaklık ve temas süresinin etkisi de belirlenmiştir. Temas süresi belirlemedeki amaç DYÜ oluşum hızları hakkında bilgi sahip olmaktır. Bu iş paketi kapsamında öncelikle farklı TOK (mg/L) konsantrasyonlarında (1 mg/L, 2,5 mg/L ve 5 mg/L) İVA çözeltisi üzerinde DYÜ oluşum potansiyelleri incelenmiştir. İVA çözeltisinin orijinal TOK konsantrasyonu 17 mg/L olduğu için deiyonize su ile seyreltilerek istenilen TOK konsantrasyonları elde edilmiştir. Ayrıca doldurma suyunun etkisini inceleyebilmek için yüzey suyu ve yeraltı suyu olmak üzere iki farklı doldurma suyu kullanılmıştır. Karşılaştırma yapılabilmesi için hazırlanan doldurma suyu çözeltileri, daha öncesinde İVA çözeltilerinde olduğu gibi 1 mg/L, 2,5 mg/L ve 5 mg/L TOK olacak şekilde hazırlanmıştır. Ancak yüzey suyu orijinal TOK konsantrasyonun 3,44 mg/L ve orijinal İVA çözeltisi TOK konsantrasyonunun 17 mg/L olmasından dolayı 1 mg/L ve 2,5 mg/L TOK çözelti elde etmek mümkün olmamaktadır. Bu durumu normalize edebilmek için yüzey suyu TOK konsantrasyonunu 0,35 mg/L olacak şekilde seyreltme işlemi gerçekleştirilmiş ve daha sonrasında ise İVA çözeltisi ile istenilen TOK konsantrasyonlarına getirilmiştir. Bu şekilde hazırlanan 1 mg/L, 2,5 mg/L ve 5 mg/L karışım çözeltisinin DYÜ oluşum potansiyeli incelenmiştir. Diğer doldurma suyu olan yeraltı suyunun orijinal TOK konsantrasyonu 0,3 mg/L olmasından dolayı hiçbir seyreltme işlemi yapmadan İVA çözeltisi kullanılarak 1 mg/L, 2,5 mg/L ve 5 mg/L karışım çözeltisi elde edilmiştir. Elde edilen bu yeraltı suyu ve İVA karışım çözeltisine ait DYÜ oluşum potansiyelleri araştırılmıştır.

Üçüncü iş paketi kapsamında bakiye klor olarak 0,5 mg/L uygun görülmüştür. Klor kaynağı olarak %5 klor içeren sodyum hipoklorit (NaOCl) kullanılmıştır. İlk klorlama işleminden sonra 10 farklı temas süresi (0,5, 1, 2, 4, 8, 16, 24, 48, 72, 120 saat) uygulanmıştır. Böylece zamanın DYÜ oluşumu üzerindeki etkisi de incelenmiştir. Sıcaklığın etkisini belirleyebilmek için 27 °C ve 40 °C olmak üzere iki farklı ortam sıcaklığı kullanılmıştır. Bu iş paketi kapsamında tüm karışım çözeltileri 7,5 pH olacak şekilde ayarlanmıştır. Deneysel yaklaşım Şekil 4'de gösterilmiştir. Klorlama deneyleri, teflonlu septa vidalı kapak ile sıkıca kapatılmış 125 mL amber cam şişelerde gerçekleştirilmiştir. Manyetik karıştırma çubuklarını kullanarak iyice karıştırıldıktan sonra şişeler hiç hava kalmayacak şekilde serbest bırakılmıştır. İstenilen temas süresi sonunda titrimetik ölçüm metodu ile serbest klor ölçümleri yapılmıştır. Bakiye klorun doğrulanmasıyla birlikte GC ve AOX analizleri gerçekleştirilmiştir.

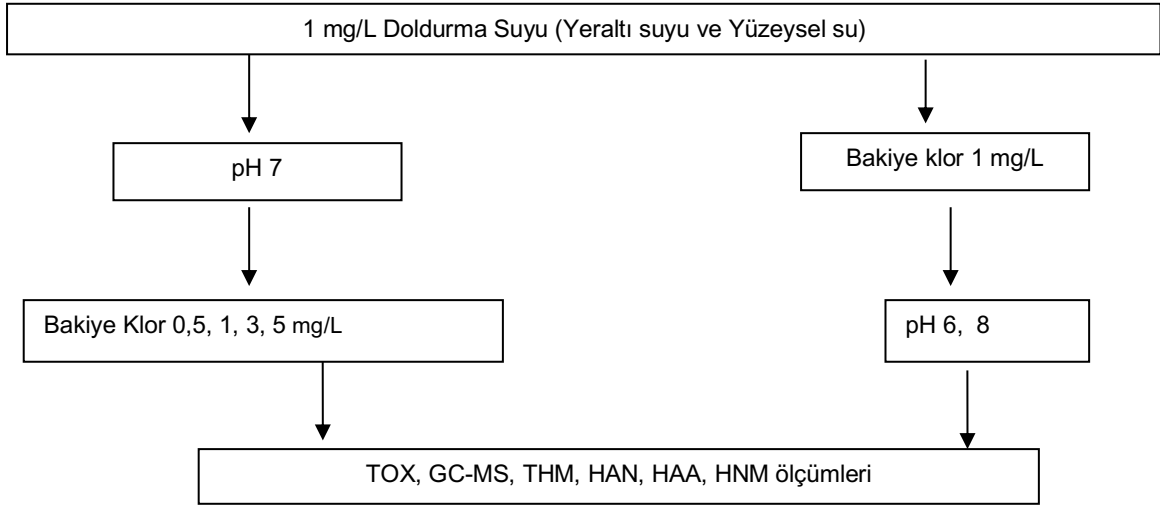


Şekil 4. Üçüncü iş paketi için uygulanan deneysel kapsam

3.2.4 İş Paketi 4: DYÜ oluşumunun kontrolü

Dördüncü iş paketi ile farklı doldurma sularında pH'nin ve bakiye klorun DYÜ oluşumu üzerindeki etkisi incelenmiştir (Şekil 5). Bunun sebebi ise havuzlarda bu iki parametre ek bir ekipmana ihtiyaç duyulmaksızın kolaylıkla değiştirilebilmektedir. Böylece ek bir arıtma maliyetine gerek kalmadan DYÜ oluşumunun önüne geçilebilir. Doldurma suyu olarak üçüncü iş paketinde olduğu gibi yüzey suyu ve yer altı suyu kullanılmıştır. Ayrıca İVA çözeltisine ait farklı pH seviyeleri de araştırılmıştır. TOK konsantrasyonu iş paketi no. 2 kapsamında havuzlarda ölçülen ortalama TOK değerine göre belirlenmiştir. Bir önceki deney matrisinde olduğu gibi doldurma suyu etkisini karşılaştırabilmek için TOK konsantrasyonu 1 mg/L'de sabitlenmiştir. Temas süresi ise bir yüzme havuzunda dezenfektan ve organik öncüler arasındaki uzun temas süresini simüle etmek için 5 gün seçilmiştir. 6, 7 ve 8 pH olacak şekilde üç farklı pH seçilmiştir. pH, hidroklorik asit (HCl) veya sodyum hidroksit(NaOH) solüsyonları ile ayarlanmıştır. Bakiye klor olarak 7 pH için 0,5 mg/L, 1 mg/L, 3 mg/L ve 5 mg/L serbest bakiye klor konsantrasyonları 6 ve 8 pH için ise 1 mg/L serbest bakiye klor konsantrasyonu kullanılmıştır. Tüm numuneler 27 °C sıcaklıkta reaksiyona uğratılmıştır. Her bir doldurma suyu (doldurma suyu-İVA) ve İVA çözeltisi için tüm kombinasyonlar uygulanmıştır. 5 günlük temas süresi sonunda titrimetrik ölçüm metodu ile

serbest klor ölçümleri yapılmıştır. Bakiye klorun doğrulanmasıyla birlikte GC ve AOX analizleri gerçekleştirilmiştir. Deneysel yaklaşım Şekil 5'de gösterilmiştir.



Şekil 5. Dördüncü iş paketi için uygulanan deneysel kapsam

3.3 Analitik Metodlar

AOX Analizi: USEPA Metot 9020B ve TS EN ISO 9562 metotlarına göre analizler yapılmıştır. AOX analizleri için proje kapsamında satın alınan Analytik Jena, multi X-2500 cihazı kullanılmıştır (Şekil 6). AOX cihazında numuneler otomatik adsorpsiyon sistemine sahip APU 2 ünitesi kullanılarak ISO 9562'e uygun olarak kolon metodu ile ön hazırlama işlemine tabii tutulmuştur. Ön hazırlama işleminde organik halojenler aktif karbon üzerine adsorbe olmaktadır. Ön işlem sonrası, oksijen gaz akışı altında yüksek sıcaklıkta numuneler tam yanma ile okside olur. Organik halojenler hidrojen halojenlere (HX) dönüşür. Sülfürik asit tutucu ile su ve girişim etkisi yapılarak maddeler uzaklaştırılır. HX içeren kurutulmuş ve temiz taşıyıcı gaz, titrasyon hücresine gönderilir. Titrasyon hücresinde otomatik olarak gümüş iyonları ile titrasyon gerçekleştirilir ve ölçüm mikrokulometrik olarak yapılır.



Şekil 6. Proje kapsamında temin edilen Analytik Jena marka Multi X-2500 model AOX analizörü.

HNM Analizi: HNM analizinde sıvı-sıvı ekstraksiyonu için bazı modifikasyonlar yapılarak USEPA 551.1 metodu kullanılmıştır. 10 ml numune için organik solvent faz olarak 10 ml metil tersiyer bütül eter (MTBE) eklenmesinden sonra numuneye iyonik şiddeti arttırmak için 3 gr sodyum sülfat (Na_2SO_4) ve faz ayırımını kolaylaştırmak için 1 gr bakır sülfat (CuSO_4) eklenmiştir. 30 dakika karıştırma süresinden sonra fazların ayrılması için numuneler 15 dakika bekletildikten sonra cam pipetler kullanılarak MTBE fazından 2 ml gaz kromatografisi (GC) numune şişelerine aktarılmıştır. HNM ana stokları kullanılarak kalibrasyon standartları hazırlanarak ve numuneler ile aynı metot kullanılarak ekstraksiyon işlemi tamamlanmıştır. Hazırlanan numuneler elektron yakalama dedektörüne (ECD) sahip Agilent 6890 GC (Şekil

7) ve “Agilent Chem-Station” yazılımı kullanılarak analiz edilmiştir. GC’de kullanılan metot detayları aşağıda açıklanmıştır.

Kolon özellikleri: İç Çap: 0,25 mm, film kalınlığı: 0,25 µm, uzunluk: 30 m, DB-5 (J&W Scientific). Sıcaklık programı: başlangıç fırın sıcaklığı: 35 °C’de 20 dakika, 10 °C/dakikalık artışlarla 140 °C, 30 °C/dakikalık artışlarla 300 °C. Enjektör sıcaklığı 117 °C ve detektör sıcaklığı 297 °C. Enjeksiyon hacmi: 2 µL. Gazlar: taşıyıcı gaz olarak ultra yüksek saflıkta helyum ve make-up gaz için ise yüksek saflıkta azot gazı kullanılmıştır. Gazların akış hızı; taşıyıcı gaz+make-up gaz: 62,3 ml/dakika, taşıyıcı gaz: 1,6 ml/dk dır.

THM ve HAN analizi : THM ve HAN analizi USEPA 551.1 sıvı-sıvı ekstraksiyon metoduna göre yapılmış ve gaz kromatografisi ile ölçülmüştür. Ekstraksiyon için 40 ml PTFE kapaklı cam şişeler kullanılmıştır. Organik solvent faz olarak hızlı bir şekilde 8 ml %99,8 HPLC saflığında MTBE eklenmiştir. Daha sonra hem su fazında iyonik şiddeti arttırarak THM’lerin kolay ayrılması hem de MTBE’nin su içerisindeki çözünürlüğünü azaltmak için 8,5 gr NaSO₄ ilave edilmiştir. Ekstraksiyon şişeleri kapatılarak 300 devir/dakika da 15 dakika yatay biçimde karıştırılmıştır. 15 dakika karıştırma süresinden sonra fazların ayrılması için 15 dakika bekletilmiş ve cam pipetler kullanılarak MTBE fazından 2 ml GC viallerine aktarılmıştır. THM ve HAN ana stoğundan 1000 µg/L stok çözeltisi hazırlanmış ve çeşitli seyreltme oranlarına göre 1, 5, 10, 25, 50 ve 75 µg/L konsantrasyonlarında 6 tane kalibrasyon standartları hazırlanmıştır. Numuneler ve standartlar aynı metoda (USEPA 551.1) göre hazırlanmış ve ECD sahip Agilent 6890 GC ve Agilent Chem-Station yazılım kullanılarak analiz edilmiştir. GC’de kullanılan metot detayları aşağıda açıklanmıştır.

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

HAA analizi: HAA analizi USEPA 552.2 sıvı-sıvı ekstraksiyon metoduna göre yapılmıştır. Ekstraksiyon için 40 ml PTFE kapaklı cam şişeler kullanılmıştır. Klorozlaşdırılan numunelerden 25 ml alınmıştır. Numuneye 2 ml sülfürik asit ve organik solvent faz olarak hızlı bir şekilde 4 ml %99,8 HPLC saflığında MTBE eklenmiştir. Daha sonra hem su fazında iyonik şiddeti arttırarak HAA’lerin kolay ayrılması hem de MTBE’nin su içerisindeki

çözünürlüğünü azaltmak için 11 gr Na_2SO_4 ilave edilmiştir. Ekstraksiyon şişeleri kapatılarak 200 devir/dakikada 3 dakika yatay biçimde karıştırılmıştır. 3 dakika karıştırma süresinden sonra fazların ayrılması için 5 dakika bekletildikten sonra otomatik pipetler kullanılarak MTBE fazından 3 ml alınıp, 15 ml'lik cam şişelere konulmuştur. Daha sonra alınan bu MTBE fazına 3 ml %10'luk asidik metanol çözeltisi ilave edilmiştir. 100 ml %10'luk asidik metanol çözeltisi için 90 ml metanol içerisine 10 ml sülfürik asit eklenmiştir. 15 ml'lik cam şişeler 2 saat boyunca 50°C'lik su banyosunda bekletilmiştir. 2 saat sonrasında cam şişeler su banyosunda çıkartılarak oda sıcaklığında soğumaya bırakılmıştır. 50°C su banyosundan çıkarılan numunelerin oda sıcaklığında soğuması nedeniyle şişelerin bir kısmının dibinde tuz kristalleri oluşmuştur. MTBE fazının kolay ayrılması için şişelere 7 ml Na_2SO_4 (150 gr/L) ilave edilmiştir. Çökme ve faz ayrımı için biraz bekledikten sonra altta oluşan 7 ml faz alınmıştır. Şişede kalan 3 ml MTBE fazına 1 ml doymuş sodyum bikarbonat (NaHCO_3) çözeltisi ilave edilmiş ve her karıştırma 5 saniye olacak şekilde 5 defa karıştırılmıştır. İlk karıştırmadan sonra oluşan gazın çıkışı için şişe kapağı gevşetilmiştir. Karıştırma işleminden sonra iki faz oluşmuştur. Üstte oluşan MTBE fazından 1 ml alınmış ve GC viallerine aktarılmıştır. Karışık HAA ana stoğu kullanılarak çeşitli seyreltme oranlarına göre her bir HAA türü için geniş konsantrasyon aralıklarında değişen (0,1 - 2000 µg/L) 8 tane kalibrasyon standardı hazırlanmıştır. Numuneler ve standartlar aynı metoda (USEPA 552.2) göre hazırlanıp ECD'ye sahip Agilent 6890 GC ve Agilent Chem-Station yazılım kullanılarak analiz edilmiştir. GC'de kullanılan metot detayları aşağıda açıklanmıştır.

Kolon özellikleri: İç Çap: 0,25 mm, film kalınlığı: 0,25 µm, uzunluk: 30 m, DB-5 (J&W Scientific). Sıcaklık programı: başlangıç fırın sıcaklığı: 45 °C ve 45 °C de 20 dakika, 5 °C/dakikalık artışlarla 140 °C, 15 °C/dakikalık artışlarla 165 °C ve 165 °C de 3 dakika. Enjektör sıcaklığı 200°C ve detektör sıcaklığı 290 °C. Enjeksiyon hacmi: 2 µL. Gazlar: Taşıyıcı gaz olarak ultra yüksek saflıkta helyum ve make-up gaz için ise yüksek saflıkta azot gazı kullanılmıştır. Gazların akış hızı; taşıyıcı gaz+make-up 62,2 ml/dakika ve taşıyıcı gaz 2,2 ml/dakikadır.



Şekil 7. THM, HAA, HAN ve HNM analizlerinde kullanılan Agilent marka 6890 model gaz kromatografisi.

UV absorbanısı: UV-visible spektrofotometre (UV-1700, Shimadzu) kullanılarak 254 nm’de ölçülmüştür. Ölçümler üçlü olarak yapılmış ve ortalaması alınmıştır.

Toplam Organik Karbon (TOK): Numunelerin TOK içeriği yüksek sıcaklıkta yanma metoduna (Standart Metot 5310B) göre TOK-L CPH (Shimadzu) cihazında tayin edilmiştir. Cihazda TN ünitesi ve oto örnekleyici vardır (Şekil 8).



Şekil 8. TOK/TN cihazı

Toplam Azot: Toplam azot ölçüm ünitesine sahip olan TOK cihazında yapılmıştır.

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

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

Alkalinite: Standart Metot 2320'ye göre, volümetrik olarak 0,02 N H₂SO₄ çözeltisi ile suyun titrasyonunda harcanan hacim ile ölçülmüştür. 20 ml numune kullanılmıştır ve numuneye 5 damla metiloranj indikatörü ilave edildikten sonra 0,02 N sülfürik asit (H₂SO₄) ile titrasyon yapılmıştır. Turuncu renkte olan numunenin rengi kırmızıya döndüğü anda titrasyona son verilmiştir. H₂SO₄ sarfiyatı okunmuş ve gerekli hesaplamalar yapılmıştır. Analiz sonucunda harcanan H₂SO₄ hacimleri konsantrasyona çevrilerek kalsiyum karbonat (CaCO₃) cinsinde ifade edilmiştir.

Toplam Sertlik: Standart Metot SM 2340 B'ye göre analiz edilmiştir. Sertlik analizinde 15 ml numuneye 35 ml saf su konularak seyreltme yapılmıştır. Seyreltilmiş numuneye 1 ml amonyak tampon çözeltisi ilave edildikten sonra indikatör olarak Eriochrome Black T eklenmiştir. Etilen diamin tetraasetikasit (EDTA) çözeltisi ile titrasyon yapılmıştır. Numunenin kırmızı renginin maviye döndüğü anda titrasyon tamamlanmış ve sarfiyata göre gerekli hesaplamalar yapılmıştır.

Bromür, Nitrat ve Nitrit: Dionex DX-600, AAES supresorlu iyon kromatografisi (IC) kullanılarak USEPA Metot 300'e göre yapılmıştır. SDÜ Jeotermal Enerji Yer altı suyu ve Mineral Kaynakları Araştırma Ve Uygulama Merkezi'nden hizmet alımı kapsamında yaptırılmıştır.

Amonyak Azotu: Standart Metot 4500-NH₃'ye eşdeğeri olan nessler metodu kullanılmıştır. HACH DR 5000 cihazında ölçüm yapılmıştır.

Bakiye Serbest ve Toplam Klor: Arazi de yapılan Bakiye serbest klor ve toplam klor analizleri için HACH/Pocket Colorimeter II, Chlorine (Free and Total) cihazı kullanılmıştır. Oluşum testlerinde gerekli serbest klor ve serbest klor cinsinden monokloramin ölçümü DPD Ferrous Titrimetrik Metoduna (Standard Method 4500) göre yapılmıştır. Laboratuvar ortamında hazırlanan model çözeltiler için klor kaynağı olarak %5 klor içeren sodyum hipoklorit (NaOCl) kullanılmıştır. Stok klor çözeltisi her zaman N, N-dietyl-p-fenilendiamin (DPD) titrimetrik yöntemi olan 4500-Cl F ile standartlaştırılmıştır.

4. BULGULAR

4.1 İş Paketi No.1: Kalibrasyonların hazırlanması ve minimum deteksiyon limitlerinin belirlenmesi

İş paketi 1.2. kapsamında projenin başlangıç tarihi olan 01 Mayıs 2016 itibarıyla proje için gerekli sarf malzemeleri ve makine-teçhizat alımları başlatılmıştır. Tüm alımlar 4 aylık sürede tamamlanarak, İş paketi 1.3. kapsamında öncelikle müteakip iş paketlerinde yapılan analizler için belirlenen analitik ölçüm metotları oturtulmuştur. TOK, TN ve DYÜ analizleri için kalibrasyonlar hazırlanmıştır. Ayrıca minimum deteksiyon (MDL) ve raporlama limitleri (MRL) belirlenmiştir. Bu projede kullanılan analitik metotlar, cihazlar ve MDL ve MRL değerleri Tablo 8'de özetlenmiştir.

Tablo 8. Analitik yöntemler raporlama ve raporlama limitleri

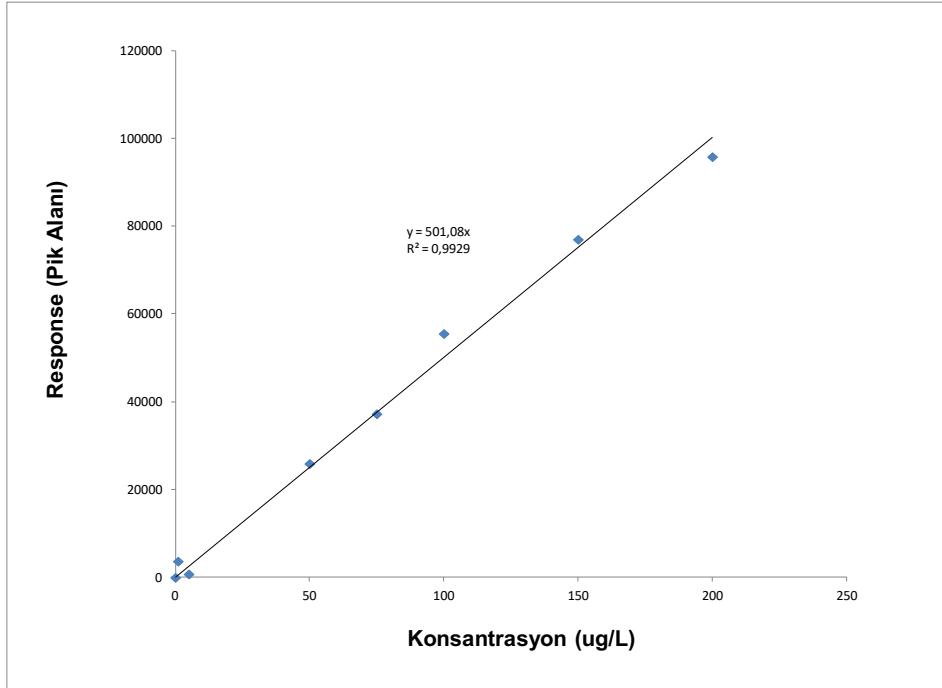
Parametreler	Birim	Ölçüm Metodu	Cihaz	MRL	MDL
TOK	(µg/L)	SM 5310B	TOC-L CPH Shimadzu	10	3
Toplam Azot	(µg/L)	Yüksek sıcaklıkta yakma	TOC-L CPH & NHM-1,	10	3
UV Absorbansı	(1/cm)	SM 5910	Shimadzu UV- 1700	-	-
Br ⁻ , NO ₃ ⁻ , NO ₂ ⁻	(mg/L)	USEPA Metot 300	Dionex ICS-3000	-	-
NH ₃ -N	(mg/L)	SM 4500-NH ₃ F	HACH Test Kit	-	-
THM	(µg/L)	USEPA Metot 551.1	Agilent GC-ECD	1	0,3
HAN	(µg/L)	USEPA Metot 551.1	Agilent GC-ECD	1	0,3
HAA	(µg/L)	USEPA Metot 552.3	Agilent GC-ECD	1	0,3
HNM	(µg/L)	USEPA Metot 551.1	Agilent GC-ECD	0,5-2	0,2-0,7
AOX	(µg/L)	USEPA Metot 1650	Analytik Jena	10	3

4.1.1 Parametre bazında kalibrasyon eğrilerinin oluşturulması

Her bir parametre için en az 8 noktalı ve her noktada en az 3 tekrarlı kalibrasyon eğrileri oluşturulmuştur. Deteksiyon limiti ve raporlama limiti çalışmalarında ise kirleticilerin belli bir derişimde 8-10 tekrarlı analiz yapılmış, kalibrasyon eğrileri kullanılarak derişimleri belirlenmiştir. Proje kapsamında yapılan yüzme havuzu izleme sonuçlarına göre havuzlarda en fazla rastlanan DYÜ türlerine ait kalibrasyon eğrileri aşağıda sunulmuştur.

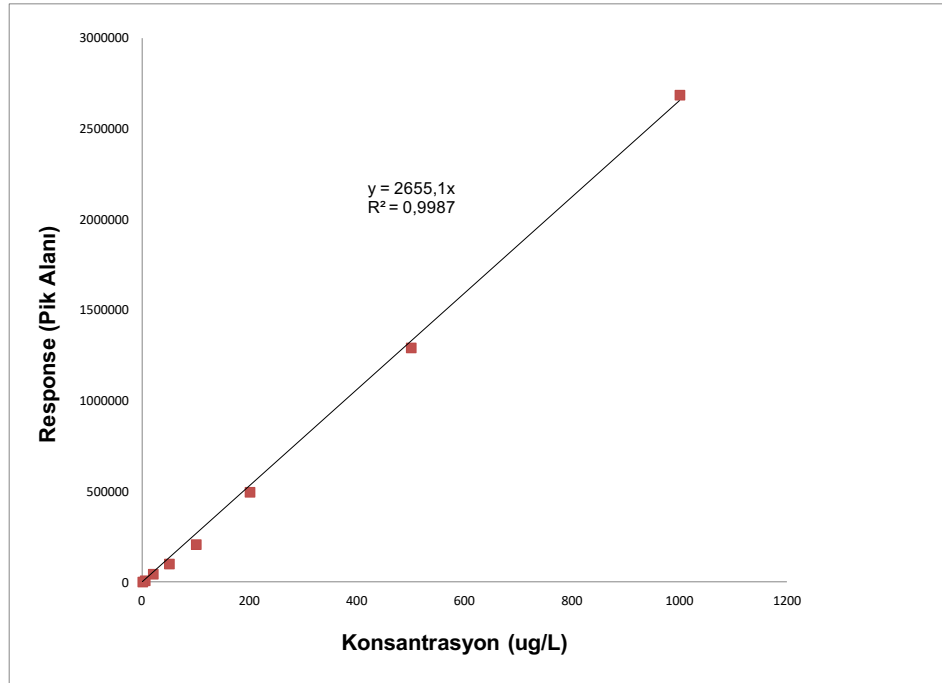
THM kalibrasyon eğrileri

Kloroform



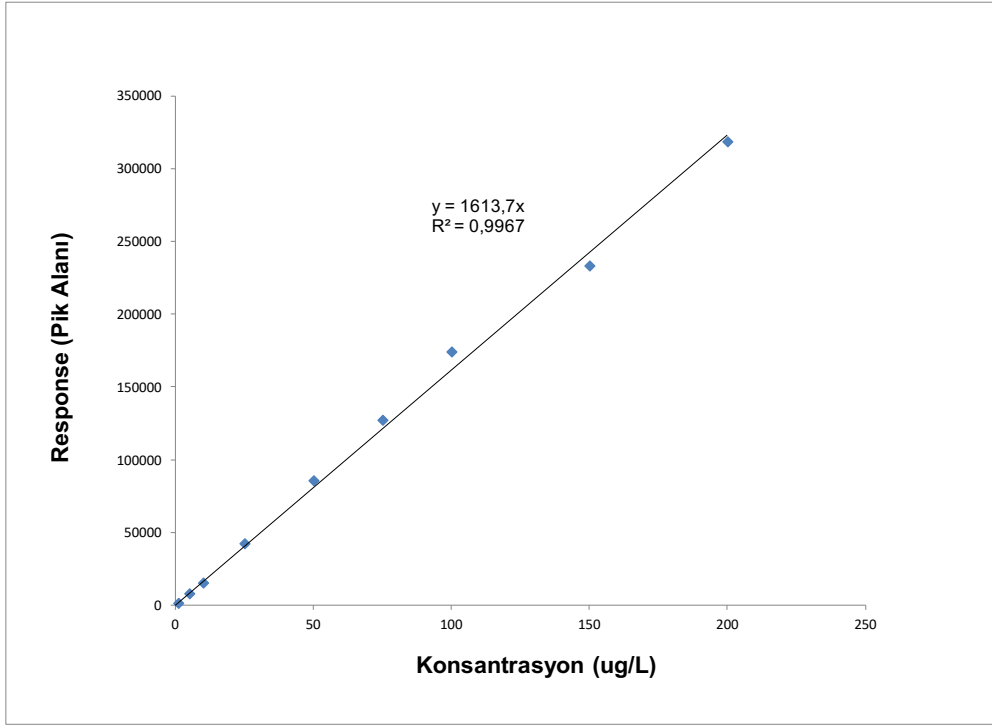
HAA kalibrasyon eğrileri

TCAA



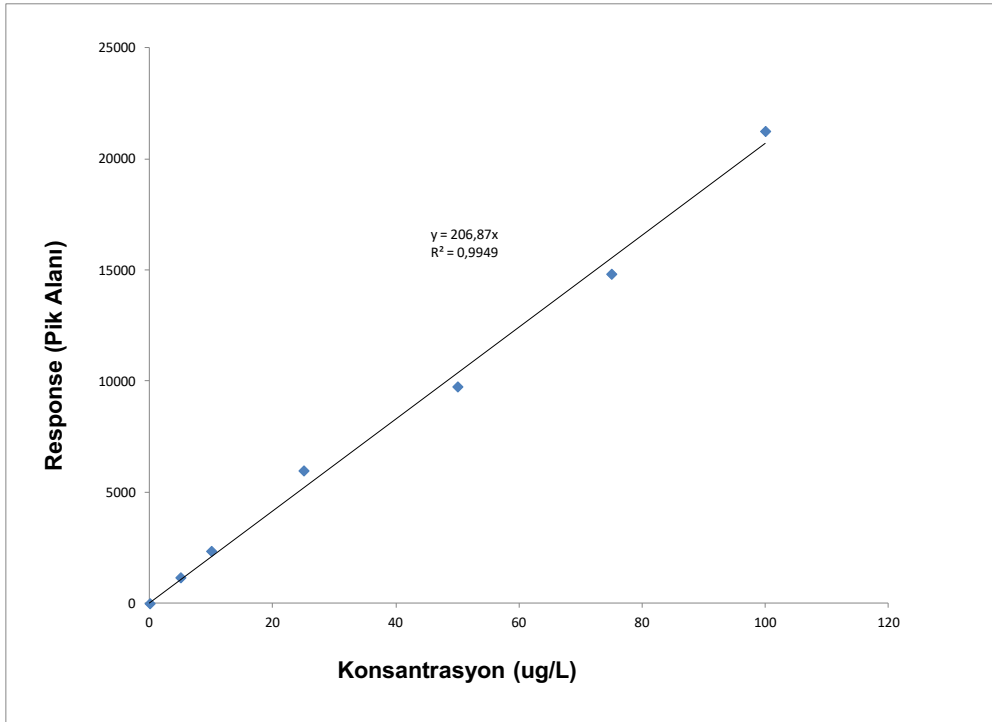
HAN kalibrasyon eğrileri

DCAN



HNM kalibrasyon eğrileri

TCNM



4.2 İş Paketi No.2: Kapalı yüzme havuzlarında DYÜ tespiti

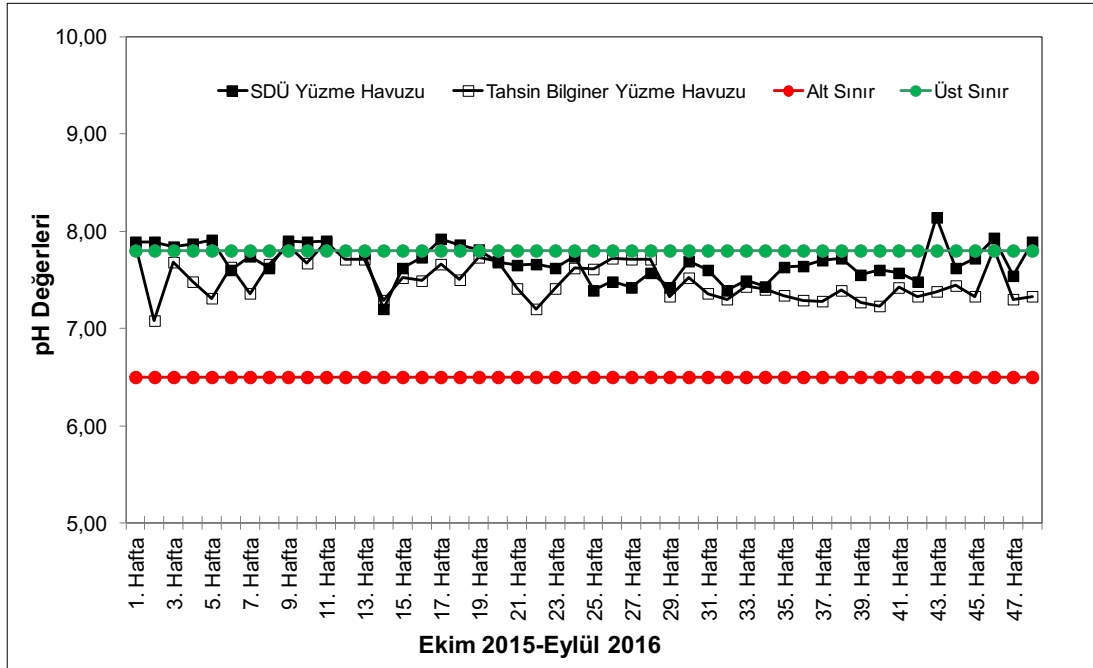
Projenin 2. fazı kapsamında yüzme havuzlarında numune alım noktalarının yerleri belirlenmiştir. Numune alım yerleri tüm havuz suyunu temsil edecek şekilde; havuzdan taşan suların toplanarak dengeleme tankına dökülmeden önce alınmıştır. Alınan numunelerde AOX, THM₄, HNM₉, HAN₆, TOK, UV₂₅₄, SUVA₂₅₄, TA, ÇOA, NO₃⁻, NO₂⁻, NH₃-N ve Br⁻, ölçümleri yapılmıştır. Ayrıca numunelerde sıcaklık, pH, serbest klor, toplam klor ve iletkenlik ölçümleri numune alım noktalarında anlık olarak ölçülmüştür. Havuz sularının değişimleri ve bakım onarım çalışmaları yapıldığından numune alımlarına Ekim ayında başlanmıştır.

Projenin bu aşamasında doldurma suyu kaynağı (şebeke suyu ve yeraltı suyu) ve uygulanan arıtma bakımından (iyonizasyon yöntemi ve UV dezenfeksiyonu) 2 farklı yüzme havuzundan numuneler alınmıştır. Yüzme havuzlarından ilki üniversitemiz bünyesinde yer alan özellikle 60.000 üniversite öğrencisine ve Isparta iline hizmet veren Süleyman Demirel Üniversitesi 29 Ekim Olimpik kapalı yüzme havuzudur. Süleyman Demirel Üniversitesi 29 Ekim Olimpik Yüzme 50x25x2.33 m boyutlarında olup aylık ortalama 20.000 bin kişinin kullandığı olimpik bir havuzdur. Havuz doldurma suyu olarak şebeke suyu kullanılmaktadır. Havuzda sirküle edilen suyun arıtımı için kum filtrasyonu ve iyonizasyon sistemi kullanılmaktadır. İyonizasyon sistemi sayesinde kullanılan klor miktarı daha azdır ve yönetmeliklere göre ozon, UV, klordioksit ve diğer dezenfeksiyon sistemlerini kullanan havuzlardaki serbest klor konsantrasyonunun 0,3 ila 0,6 mg/L arasında olması istenmektedir (Yüzme Havuzlarının Tabi Olacağı Sağlık Esasları Ve Şartları Hakkında Yönetmelik, EK-1). Diğer bir yüzme havuzu ise Isparta Merkezde yer alan Gençlik Hizmetleri ve Spor İl Müdürlüğü'ne bağlı olan Tahsin Bilginer yarı olimpik kapalı yüzme havuzudur (25x12,5x2,33). Bu havuzda doldurma suyu olarak yeraltı suyu kullanılmaktadır. Havuzun su arıtma aşamaları diğer yüzme havuzu ile benzerlik göstermekte olup Tahsin Bilginer yüzme havuzunda iyonizasyon yerine UV dezenfeksiyonu yer almaktadır. Bu iki havuzda kullanılan doldurma suyu kaynağının birbirinden farklı olması (yeraltı suyu ve yüzeysel su), havuz ham su kaynağının DYÜ oluşumuna etkisini göstermektedir.

4.2.1 Yüzme havuz sularında fiziko-kimyasal izleme sonuçları

ilk kısmı olarak fizikokimyasal parametreler değerlendirilmiştir. Şekil 9'da Ekim 2015-Eylül 2016 tarihleri arasında 48 hafta süresince haftalık alınan numunelerde ölçülen pH değerleri gösterilmiştir. pH değerlerine bakıldığında her iki havuz için de pH değerleri büyük çoğunlukla "Yüzme Havuzlarının Tabi Olacağı Sağlık Esasları Ve Şartları Hakkında

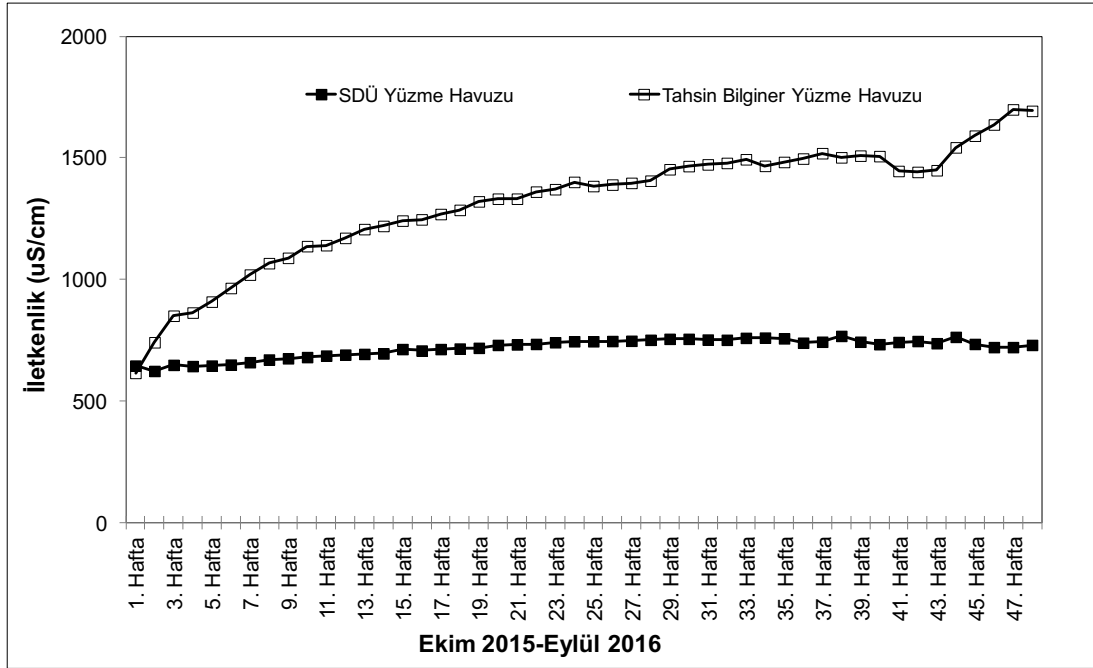
Yönetmelik" Ek-1'de verilen 6,5-7,8 aralığındadır. Sadece birkaç hafta alınan numunelerde 7,8'in üstüne çıkmıştır. Genel olarak numunelerin pH değerleri çok az değişmektedir. Her iki yüzme havuzundaki pH değerleri birbirlerine benzerlik göstermekte olup ilgili yönetmeliğin pH üst sınır değeri olan 7,8'e yakın olarak seyretmektedir. Projedeki izleme çalışması süresince SDÜ ve Tahsin Bilginer yüzme havuzlarının pH değerleri sırasıyla 7,20-8,14 ve 7,08-7,89 aralığında olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 9. Havuzlarda Ekim 2015-Eylül 2016 tarihleri arasında haftalık alınan numunelerde ölçülen pH değerleri.

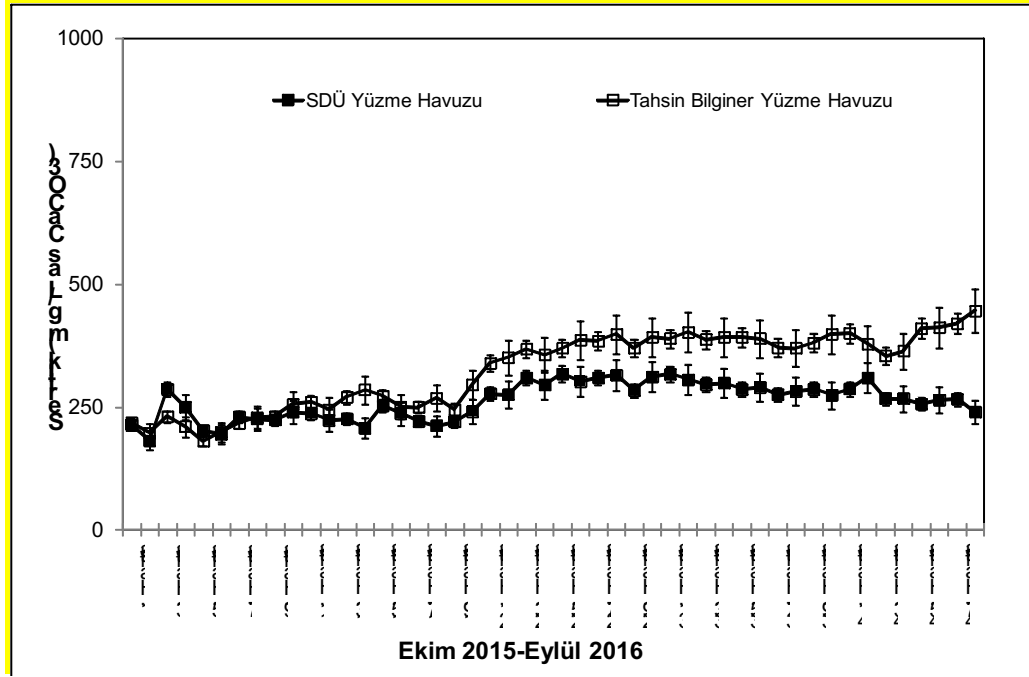
Şekil 10, havuzlarda ölçülen iletkenlik değerlerini göstermektedir. SDÜ ve Tahsin Bilginer yüzme havzuları için ölçülen iletkenlik değerleri başlangıçta birbirine yakın olmasına karşın zamanla Tahsin Bilginer Havuzunun iletkenliği daha çok artmıştır. SDÜ havuzunun iletkenlik değeri 624'den 768 $\mu\text{S}/\text{cm}^2$ 'ye kadar artarken Tahsin Bilginer havuzunun iletkenlik değeri ise 616'dan 1699 $\mu\text{S}/\text{cm}^2$ 'ye çıkmıştır. SDÜ ve Tahsin Bilginer yüzme havzularının ölçülen ortalama iletkenlik değerleri sırasıyla 720 ve 1320 $\mu\text{S}/\text{cm}^2$ 'dir. İletkenlik parametresi için Sağlık Bakanlığı'nın ilgili yönetmeliğinde herhangi bir sınır değeri verilmemiştir. SDÜ yüzme havuzu suyu iletkenlik değeri zamana bağlı olarak daha yavaş bir artış gösterirken Tahsin Bilginer yüzme havuzundaki iletkenlik değeri zamana bağlı olarak daha hızlı bir artış göstermektedir. İletkenlik değerinin artması havuzda kullanılan kimyasallardan kaynaklanmaktadır. Özellikle pH ayarlaması için kullanılan asit ve bazlar iletkenlik artışının sebebinin oluşturmaktadır. Ayrıca havuz kullanım sıklığına bağlı taze su alınması dolayısıyla havuz kimyasallarının kullanım miktarının, konsantrasyonun, içeriğinin vb. farklı olması gibi etkenler de havuz suyu

iletkenliğinin artmasına neden olan etmenlerdir. Bu nedenle Tahsin Bilginer havuzunda kullanılan kimyasalların miktarı, konsantrasyonu ve içerikleri SDÜ havuzunda kullanılan kimyasallara nazaran daha fazla/farklı olabileceğinden Tahsin Bilginer havuzundaki iletkenlik değerlerindeki artışın daha fazla olmasını açıklayabilir.



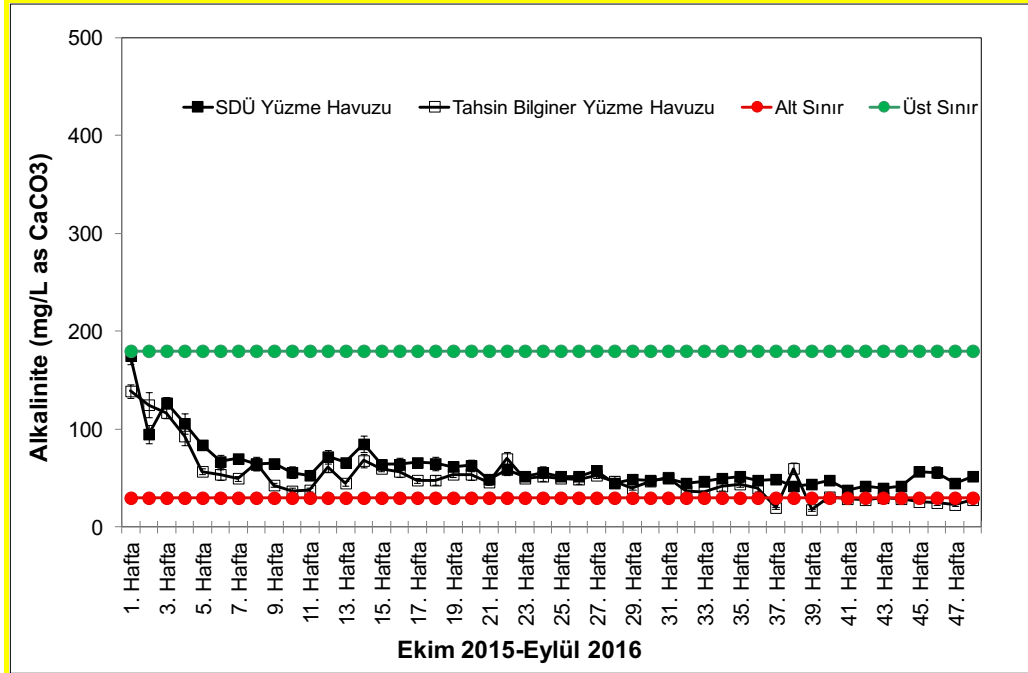
Şekil 10. Havuzlarda Ekim 2015-Eylül 2016 tarihleri arasında haftalık alınan numunelerde ölçülen iletkenlik değerleri.

Suların sertlik ve alkalinite içerikleri havuzda kullanılacak kimyasal miktarını, pH dengesini doğrudan etkiledikleri için izlenmesi gereken parametrelerdir. Sağlık Bakanlığı'nın ilgili yönetmeliğinde ise alkalinite için sınır değerler verilmesine karşın sertlik için herhangi bir sınır değeri belirtilmemiştir. Şekil 11 sertlik ölçüm sonuçlarını gösterilmektedir. Ekim-2015-Eylül 2016 arasındaki SDÜ ve Tahsin Bilginer yüzme havuzları için ortalama sertlik değerleri sırasıyla 260 ve 325 mg CaCO₃/L'dir. Tüm numuneler için sertlik değerleri haftalara göre genellikle az değişim göstermektedir. Sertlik değerlerine bakıldığında en yüksek sertlik değerleri Tahsin Bilginer yüzme havuzunda elde edilmiştir. Başlangıçta havuzların sertlik değeri aynı olmasına rağmen zamanla fark biraz açılmıştır. İletkenlik ve pH için yapılan yorumların bir benzeri sertlik parametresi için de yapılabilir. Tahsin Bilginer havuzunda kullanılan kimyasalların SDÜ havuzuna nazaran daha fazla olması, içeriklerinin ve konsantrasyonlarının farklı olması havuz suyunun sertlik parametresini artırabilmektedir.



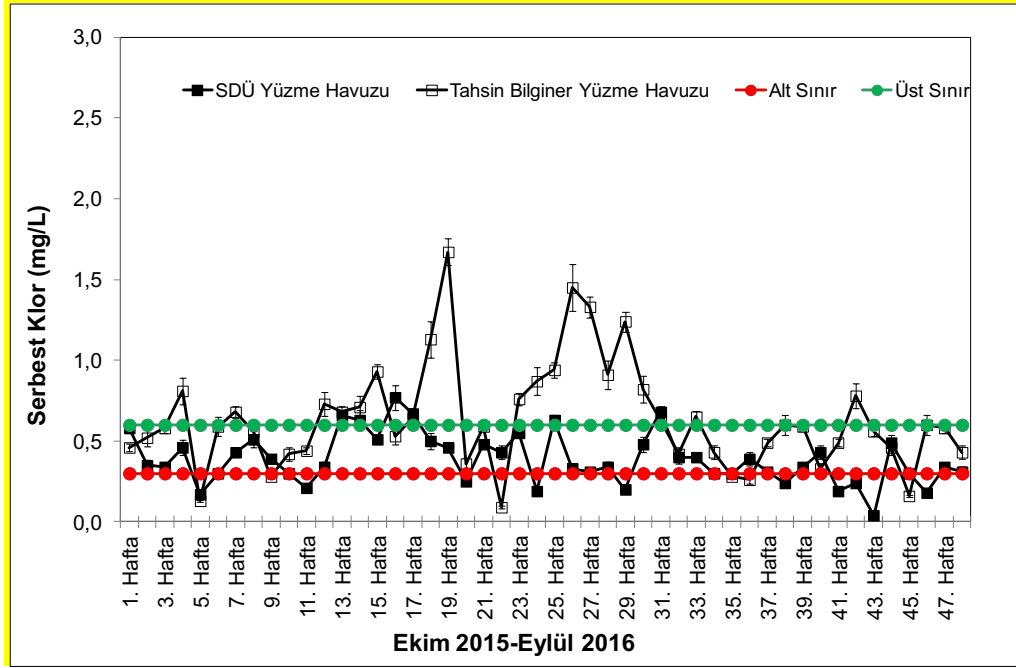
Şekil 11. Havuzlarda Ekim 2015-Eylül 2016 tarihleri arasında haftalık alınan numunelerde ölçülen sertlik değerleri.

Şekil 12 alkalinite değerlerini gösterilmektedir. SDÜ ve Tahsin Bilginer için ortalama alkalinite değerleri sırasıyla 60 ve 50 mg CaCO_3/L 'dir. Alkalinite değerleri sertlik değerlerinden oldukça düşüktür. Bu sonuçlara göre sulara karbonat sertliği baskındır denebilir. Her iki havuz suyunun da alkalinite değerleri paralellik göstermektedir. pH değerlerindeki değişimin fazla olması düşük alkalinite değerleri ile açıklanabilir. Sağlık Bakanlığı'nın ilgili yönetmeliğinde Ek-1'e göre havuz suyunun en düşük ve en yüksek olması gereken alkalinite değerleri sırasıyla 30 ve 180 mg CaCO_3/L 'dir. Havuz sularında alkalinitenin çok düşük olması istenmez. Alkalinitenin istenilen seviyelerde olmaması durumunda pH ayarlamaları zorlaşmaktadır. Bu da ekstra kimyasal kullanımı demektir. Burada alkalinite pH tamponu görevi üstlenmektedir.



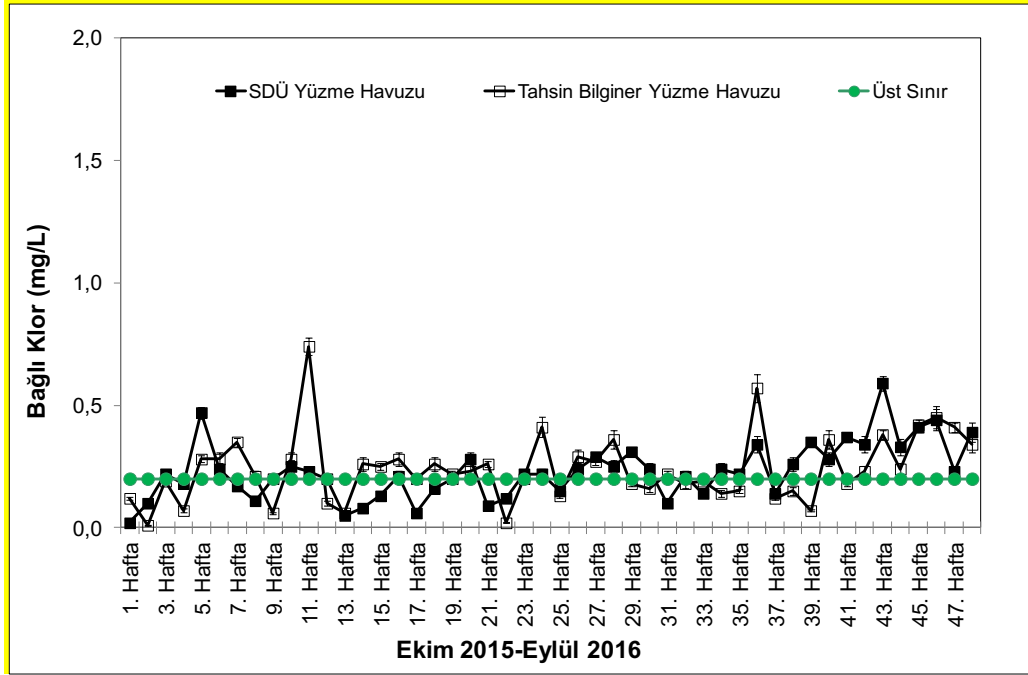
Şekil 12. Havuzlarda Ekim 2015-Eylül 2016 tarihleri arasında haftalık alınan numunelerde ölçülen alkalinite değerleri.

Havuzlarda ölçülen serbest klor değerleri Şekil 13'de verilmiştir. Havuzlarda ölçülen serbest klor değerleri değişkenlik göstermektedir. SDÜ havuzu için maksimum ve minimum serbest klor konsantrasyonları sırasıyla 0,77 ve 0,09 mg/L'dir. Tahsin Bilginer havuzu için maksimum ve minimum serbest klor değerleri ise 1,67 ve 0,09 mg/L'dir. Sağlık Bakanlığı'nın ilgili yönetmeliğinde Ek-1'e göre "ozon, UV, klordioksit ve diğer dezenfeksiyon sistemlerinin kullanıldığı havuzlarda" minimum ve maksimum bulunması gereken serbest klor miktarı sırasıyla 0,3 ve 0,6 mg/L olarak bulunmalıdır. Yukarıda verilen (materyal metot) havuzlara ait akım şemaları incelendiğinde SDÜ havuzunda iyonizasyon sistemi, Tahsin Bilginer'de ise UV dezenfeksiyon sistemleri bulunduğu havuzların uymak zorunda oldukları minimum ve maksimum serbest klor miktarları 0,3 ve 0,6 mg/L'dir. Yaklaşık 1 yıllık (48 haftalık) ölçüm sonuçları incelendiğinde genel olarak havuzların bu sınır değerler arasında kalmaya çalıştığı görülmektedir. Ancak havuzların yoğun kullanıldıkları dönemde serbest klorun ani olarak tüketilmesi ve/veya taze su girişinin artması sonucu seyrelme ile serbest klor miktarı azalmaktadır. Bu tür durumlarda ilave klor dozlaması yapılarak istenilen seviyelere getirilmektedir. İzlemeler sırasında serbest klor ölçümlerinde gözlenen sınır değerinin altında veya üstünde çıkmasının esas nedeni budur.



Şekil 13. Havuzlarda Ekim 2015-Eylül 2016 tarihleri arasında haftalık alınan numunelerde ölçülen serbest klor değerleri.

Havuzlardaki bağlı klor miktarları ise Şekil 14'de gösterilmiştir. Sağlık Bakanlığı'nın yönetmeliğine göre havuzlardaki bağlı klor en fazla 0,2 mg/L olması istenmektedir. SDÜ ve Tahsin Bilginer havuzlarının minimum-maksimum bağlı klor miktarları sırasıyla 0,02-0,59 mg/L ve 0,01-0,74 mg/L'dir. 48 haftalık ölçüm sonuçları bu kapsamda değerlendirildiğinde Tahsin Bilginer havuzunun bağlı klor konsantrasyonlarının daha yüksek olduğu görülmektedir. Ayrıca Haziran ayından (33. hafta) itibaren ölçülen bağlı klor konsantrasyonlarının büyük bir kısmının sınır değer olan 0,2 mg/L'den yüksek olduğu görülmüştür. Bu bulgu ise bağlı kloru oluşturan organik azot bileşiklerin normale göre artış gösterdiğini işaret etmektedir. Aşağıda da sunulduğu üzere (Şekil 17) Tahsin Bilginer havuzunun çözünmüş organik azot miktarı SDÜ havuzuna göre yaklaşık 3 kat daha fazladır. Bu da Tahsin Bilginer havuzundaki bağlı klorun neden daha yüksek olduğunu açıklamaktadır. Aynı zamanda amonyak azotu da klor ile reaksiyona girerek mono-, di- ve tri-kloraminleri oluşturabilmektedir (He vd., 2016). Bu tür bileşiklerin bulunmasıyla bağlı klor konsantrasyonlarının artış gösterebileceği unutulmamalıdır.

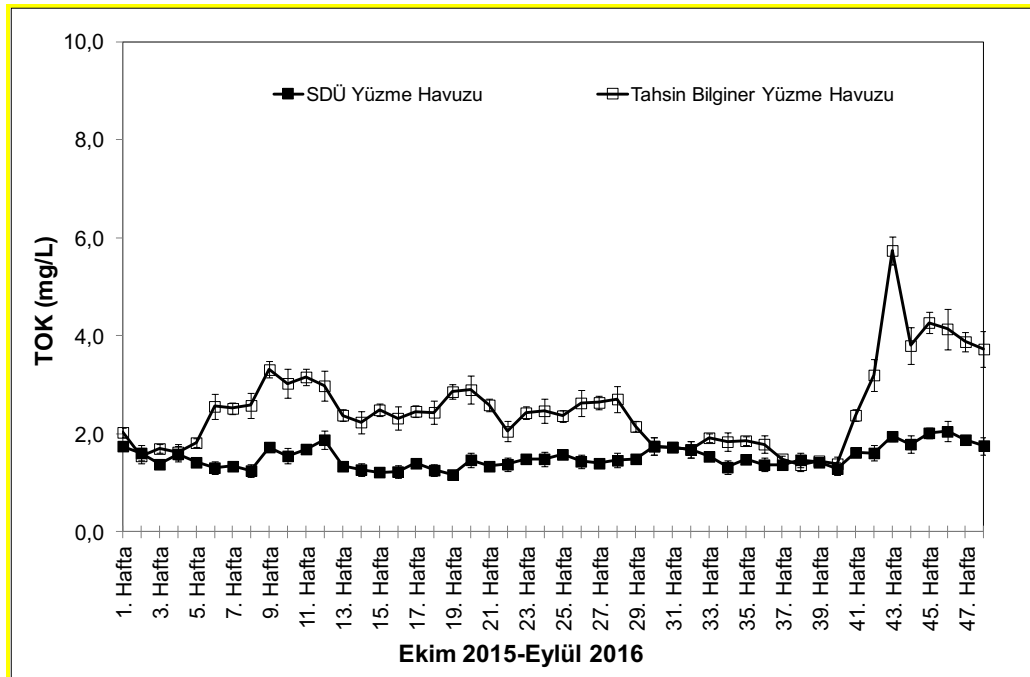


Şekil 14. Havuzlarda Ekim 2015-Eylül 2016 tarihleri arasında haftalık alınan numunelerde ölçülen bağı klor değerleri.

Toplam organik karbon (TOK) konsantrasyonları Şekil 15’de gösterilmiştir. Ekim 2015-Eylül 2016 döneminde SDÜ havuzu için TOK konsantrasyonları 1,17-2,05 mg/L arasında değişim göstermiştir. Tahsin Bilginer havuzu için ise TOK değeri 1,37-5,74 mg/L arasındadır. Özellikle Ağustos ayı numunelerinde (43. hafta) en yüksek TOK değerleri ölçülmüştür. SDÜ havuzunun ve Tahsin Bilginer havuzunun TOK değerleri kıyaslandığında Tahsin Bilginer havuzunun kullanan kişi sayısı kümülatif olarak daha az olmasına karşın TOK değerleri daha yüksek bulunmuştur. SDÜ havuzunda zamanla TOK artışı gözlenmemiştir. Bunun sebebi olarak havuzu kullanan yüzücülerin kullanım öncesi duş alınması gibi hijyen kurallarına daha çok uyulması gösterilebilir. Benzer olarak Peng vd.’nin (2016) yaptıkları izleme çalışmasında da bazı günlerde havuzu kullanan kişi sayısı ile TOK arasında bir korelasyona rastlanmamışlardır. Tahsin Bilginer havuzundaki TOK konsantrasyonunun daha çok artması; i) havuz kimyasallarının fazla kullanılması, ii) yüzücü profili (yaş, cinsiyet, kültür düzeyi vb), iii) havuz suyunun temin edildiği kaynağın organik madde miktarının artması ve iv) havuz kullanımı öncesi duş alınmaması gibi nedenlerden kaynaklanabilmektedir. Yüzücü profilleri açısından izleme yapılan iki havuz karşılaştırıldığında Tahsin Bilginer’i kullanan kişilerin yaklaşık %92’si 17 yaş ve altıdır. Özellikle Tahsin Bilginer havuzunda Ağustos ayı TOK ölçümlerin yüksek oluşunun nedeni Ağustos ayındaki havuzu kullanan kişilerin büyük bir çoğunluğunun küçük yaş grupları olmasıdır. SDÜ havuzunda ise kullanıcı profilleri kayıtları tutulmamakta ancak kullanıcıların büyük bir çoğunluğunun akademisyen ve üniversite öğrencilerinden (> 18 yaş) olduğu numune alımları sırasında gözlemlenmiştir. Yüzücü

yaşlarının düşük oluşu havuza giren İVA miktarının artmasına sebep olmaktadır. Böylece havuzun yoğun olarak küçük yaş gruplarındaki çocuk ve gençler tarafından kullanılması TOK miktarının artmasına dolayısıyla DYÜ miktarında da artışa sebep olabilmektedir (Peng vd., 2016). TOK değerlerinin DYÜ'lere olan etkileri raporun DYÜ'ler ile ilgili kısmında değerlendirilmiştir. İzlemeler süresince ölçülen TOK değerleri havuz kullanımı da dikkate alındığında literatürdeki bugüne kadar yapılan çalışmalara göre hem SDÜ hem de Tahsin Bilginer yüzme havuzu TOK değerleri oldukça düşük seviyelerde kaldığı görülmüştür. Bu da DYÜ oluşumunu sınırlamaktadır.

Sağlık Bakanlığının yayınlamış olduğu “İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik”te TOK sadece bir gösterge parametresi olarak yer almıştır. Havuz suyu için belirlenen bir sınır değeri yoktur. Ülkemizdeki içme suyu mevzuatlarında TOK için bir standart olmamasına rağmen su kalitesi ve DYÜ oluşumu açısından izlenmesi gereken çok önemli bir parametredir.

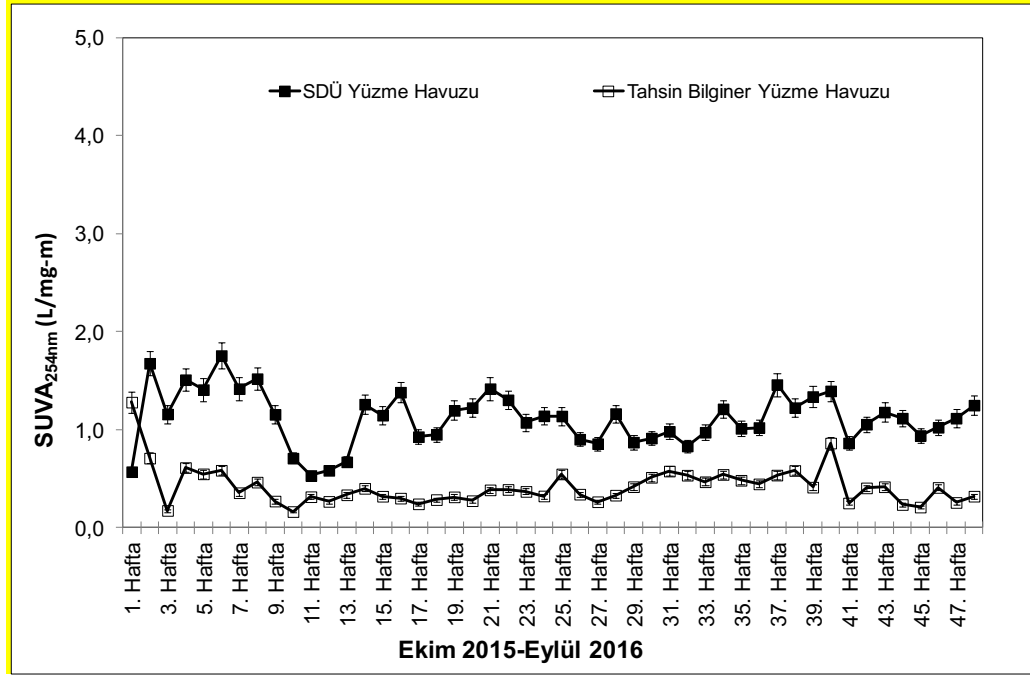


Şekil 15. Havuzlarda Ekim 2015-Eylül 2016 tarihleri arasında haftalık alınan numunelerde ölçülen toplam organik karbon (TOK) değerleri.

Ülkemizdeki mevzuatlarda UV254nm absorbansı için bir standart olmamasına rağmen bu parametre su kalitesi açısından önemli bir parametredir. SDÜ ve Tahsin Bilginer havuzları için ortalama UV254nm absorbansı değerleri sırasıyla 0,017 ve 0,010 cm⁻¹'dir. Düşük UV254nm absorbansı DYÜ oluşumu açısından avantajlı bir durumdur. UV254nm absorbansı sudaki doğal organik maddenin (DOM) türü ve karakteri hakkında bilgi veren ölçümü kolay

bir parametredir. DOM'lardaki aromatik yapılar, karbon-karbon bağları ve kromofom yapıları UV ışınıni özellikle 254 nm'de absorplar. Dolayısıyla, suda ölçülen UV_{254nm} absorbansının yüksek olması, aromatik yapılarca zengin ve daha hidrofobik DOM'ların (özellikle hümik ve fülvik asit türevleri gibi) daha fazla olacağını bir göstergesidir. UV_{254nm} absorbansı ile DOM'ların aromatikliği arasındaki ilişki DYÜ oluşumu açısından da önemlidir. Çünkü DYÜ oluşturan temel DOM yapıları, aromatik maddeler ve doymamış karbon bağları içeren DOM yapıları olabilir. Genel olarak UV_{254nm} absorbansının yüksek olması klorlama sonucu daha fazla DYÜ oluşumu anlamına gelmektedir. Genellikle UV_{254nm} absorbansı ile DYÜ oluşumu arasında kuvvetli korelasyonlar gözlenmektedir.

Şekil 16, $SUVA_{254}$ değerlerini göstermektedir. $SUVA_{254}$, UV_{254nm} absorbansının TOK değerlerine bölünmesi ile hesaplanmaktadır. SDÜ havuzunda $SUVA_{254}$ değerleri 0,5-1,8 L/mg-m arasında değişim göstermiştir. Tahsin Bilginer havuz suyunun $SUVA_{254}$ değerleri ise 0,16-1,28 L/mg-m arasında izlenmiştir. TOK değerindeki en fazla salınım Tahsin Bilginer havuzunda olmasına karşın $SUVA_{254}$ 'deki en az salınım bu havuzda gözlenmiştir. Bunun sebebi UV_{254} absorbansının ve TOK miktarının aynı oranlarda değişmesidir. Böylece $SUVA_{254}$ değerlerinin çok salınım göstermemesine sebep olmuştur. Aksine SDÜ havuzunda TOK değerleri çok değişiklik göstermezken UV_{254} absorbansında küçük değişimler gözlenmiştir. Bu da $SUVA_{254}$ değerlerine yansımaktadır. Bu yüzden SDÜ havuzunda $SUVA_{254}$ değerleri daha fazla salınım göstermiştir. Genelde $SUVA_{254}$ değerlerinin 2 L/mg-m'nin altında seyretmesi daha az DYÜ oluşumuna neden olur ki bu durum müteakip kısımlarda tartışılan DYÜ verileri ile de ispatlanmıştır. $SUVA_{254}$ değerleri yaklaşık <2 L/mg-m olan sular, daha hidrofilik, daha küçük moleküler ağırlıklı DOM'ları içeren sulardır. Bu tür sulara hümik ve fülvik asitler çok az miktarlarda bulunur ve mevcut organik maddeler aromatikçe zengin değildir ki bu durum daha az DYÜ oluşumu anlamına gelmektedir. $SUVA_{254}$ verilerine bakıldığında, alınan numunelerindeki DOM'ların baskın olarak hidrofilik karakterli olduğu ve hümik maddelerin az miktarlarda olduğu sonucuna ulaşılabilir. $SUVA_{254}$ değerleri >3,5-4 L/mg-m olan sular, genellikle hümik maddelerce zengin, daha büyük moleküler ağırlıklı ve daha hidrofobik DOM'lar içeren sular olarak tanımlanmaktadır ve DYÜ oluşumları da daha fazla olduğu söylenebilir.



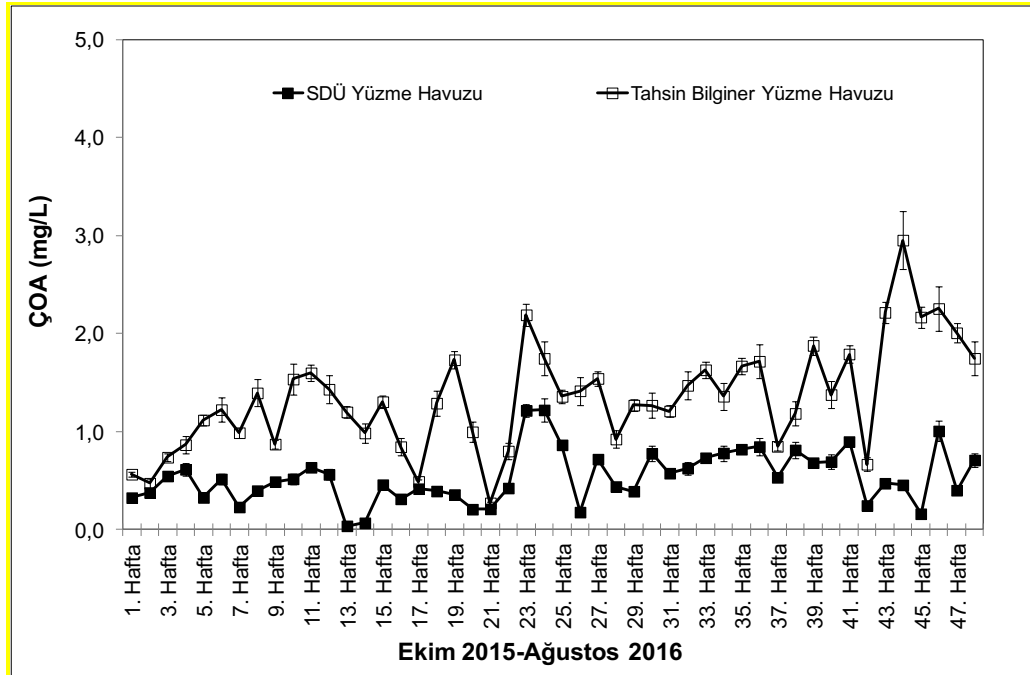
Şekil 16. Havuzlarda Ekim 2015-Eylül 2016 tarihleri arasında haftalık alınan numunelerde hesaplanan SUVA_{254nm} değerleri.

Tüm numuneler için bromür konsantrasyonları raporlama limitlerinin altında kalmıştır. Bromür konsantrasyonları iyon kromatografi (IC)'de ölçülmüş ve bromür minimum raporlama limitleri 10 µg/L'dir. Tablo 9, içme sularındaki bromür seviyeleri ile bromat ve DYÜ oluşum riskleri arasındaki tipik bağıntıları göstermektedir. Bu trendler su kaynağına bağlı olarak farklılıklar gösterebilir. Ancak bromür konsantrasyonunun az olması sonucu daha az bromlu DYÜ'lerin oluştuğu bilinmektedir (Nikolaou vd., 2001). Raporlama limitinin altında kalan değerler göz önüne alındığında tüm numunelerde bromlu DYÜ'lerin az oluşacağı söylenebilir.

Tablo 9. Bromür seviyeleri ve ozonlama sonucu bromat oluşumları (von Gunten ve Salhi, 2003)

Bromür Konsantrasyonu (µg/L)	Ozonlama Sonucu Potansiyel Bromat Oluşum Riski
<20	Bromat ve bilinen diğer bromlu DYÜ'lerin oluşumu çok az seviyededir.
20-100	Bromat oluşumu orta-yüksek seviyelerde olabilir, ancak oluşum çeşitli arıtma önlemleriyle kontrol edilebilir.
>100	Çok ciddi seviyelerde bromat ve DYÜ oluşumu beklenebilir.

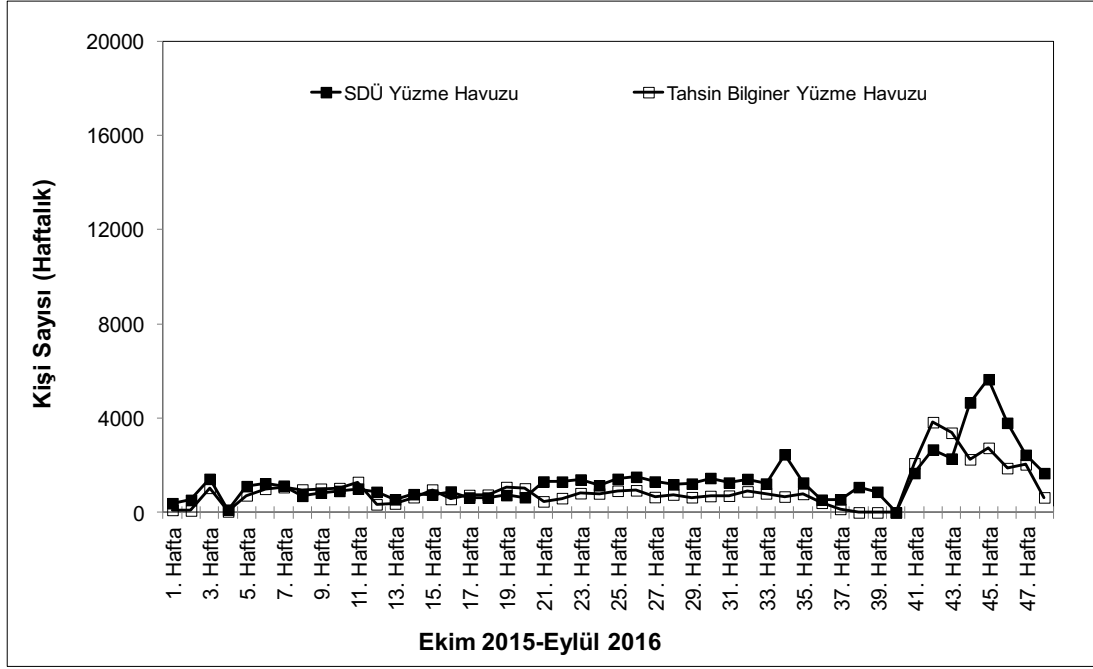
Azot bazlı DYÜ oluşumu açısından sudaki çözünmüş organik azot değeri (ÇOA) suyun azotyüğü hakkında bilgi verir. Karbonlu organik bileşiklerin yanı sıra, azot içeren bileşiklerin DYÜ oluşumuna sebep olduğu tespit edilmiştir. Proje kapsamında çözünmüş organik azot, toplam azot (TN) değerlerinden inorganik azot toplamın çıkartılması ile hesaplanmıştır. İnorganik azot, nitrit, nitrat ve amonyak azotunun toplamıdır. Analizi yapılan tüm numuneler için Nitrit değerleri raporlama limitlerinin (<10 µg/L) altındadır. Genel olarak TN ve nitrat değerleri Tahsin Bilginer yüzme havuzu numunelerinde yüksektir. Bağlı klor için yapılan yorum ÇOA için de yapılabilir. 33. Haftadan itibaren ÇOA konsantrasyonunda da artış görülmüştür. Bu da bağlı klor konsantrasyonunu artırmıştır. Tüm nitrat değerleri Sağlık Bakanlığı'nın ilgili yönetmeliğine göre Nitrat standardı olan 50 mg/L değerlerinin altındadır. SDÜ ve Tahsin Bilginer havuzları için ortalama ÇOA değerleri sırasıyla 0,54 ve 1,35 mg /L'dir (Şekil 17). Tüm havuzlar için toplam azot ve nitrat değerleri değişimi oldukça azdır.



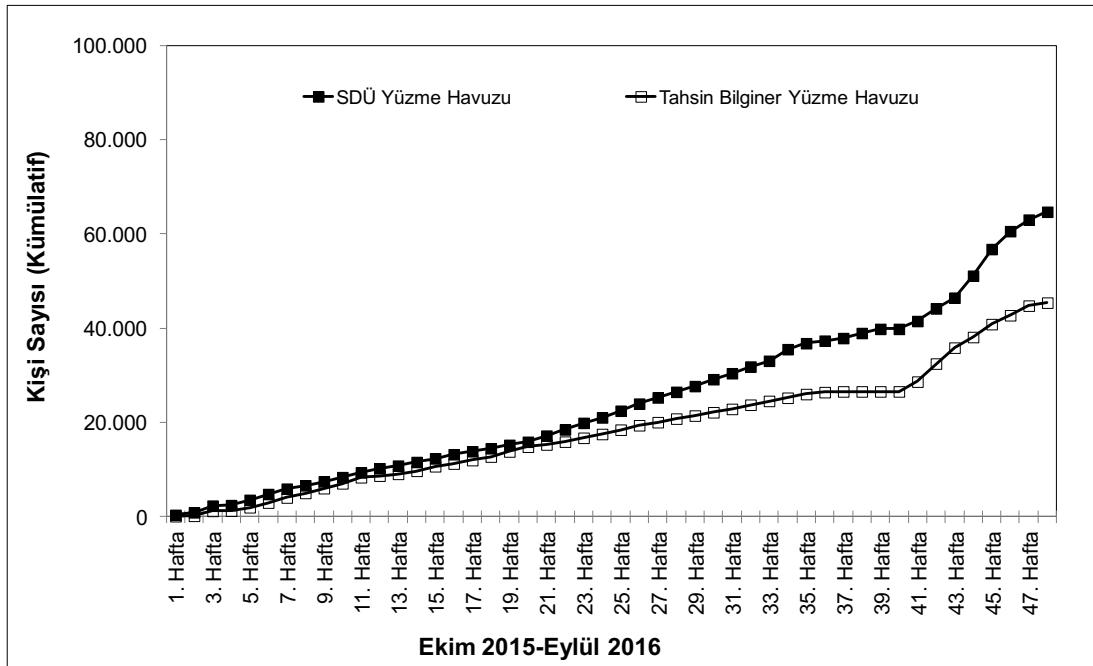
Şekil 17. Havuzlarda Ekim 2015-Eylül 2016 tarihleri arasında haftalık alınan numunelerde hesaplanan çözünmüş organik azot değerleri

Proje kapsamında izleme çalışması yapılan havuzları kullanım bilgilerini gösterir grafikler Şekil 18 ve 19'da sunulmuştur. Şekil 18 haftalık kullanım bilgisini, Şekil 19 ise izleme dönemi içerisindeki kümülatif kullanım bilgisini göstermektedir. SDÜ ve Tahsin Bilginer havuzlarını haftalık ortalama sırasıyla 1350 ve 950 yüzücü kullanmıştır. Özellikle ağustos ayında yoğun bir kullanım olmuştur. Tahsin Bilginer havuzunu Ağustos ayına kadar haftalık ortalama 750 yüzücü kullanırken sadece Ağustos ayında haftalık havuzu kullanan ortalama yüzücü sayısı yaklaşık 2900'dür. Ağustos ayındaki kullanım önceki aylara göre yaklaşık 4 katartmıştır. Bu

da Tahsin Bilginer havuzundaki Ağustos ayı TOK konsantrasyonunun ani artışını açıklamaktadır. Bir yıllık (48 haftalık) izleme sonunda ise toplamda SDÜ havuzunu 64.704 yüzücü, Tahsin Bilginer havuzunu ise 45.423 yüzücü kullanmıştır. Havuzların en yoğun kullanıldığı haftalar ise Ağustos ve Eylül ayına aittir.



Şekil 18. Ekim 2015-Eylül 2016 tarihleri arasında haftalık havuzu kullanan kişi sayısı



Şekil 19. Ekim 2015-Eylül 2016 tarihleri arasında havuzu kullanan kümülatif kişi sayısı

Yukarıda detaylı bahsedilen izleme parametrelerine ek olarak havuzlardan alınan numunelerde renk, sıcaklık ve bulanıklık ölçümleri de yapılmıştır. Alınan tüm örneklerde Pt-Co renk değeri numuneler renk içermediğinden saptanmamıştır. SDÜ ve Tahsin Bilginer havuzları kapalı ve ısıtmalı havuz olduklarından Sağlık Bakanlığı'nın ilgili yönetmeliğine göre havuz suyu sıcaklığı 26-28 °C olmalıdır. İzleme süresince SDÜ ve Tahsin Bilginer havuz sularının ortalama sıcaklıkları sırasıyla 26,8 °C ve 27,1 °C olarak tespit edilmiştir. Alınan numunelerin bulanıklık değerleri ise SDÜ havuzu için; 0,03-0,29 NTU, Tahsin Bilginer havuzu için ise 0,02-0,24 NTU arasındadır.

4.2.2 Yüzme havuz sularında AOX ve DYÜ izleme sonuçları

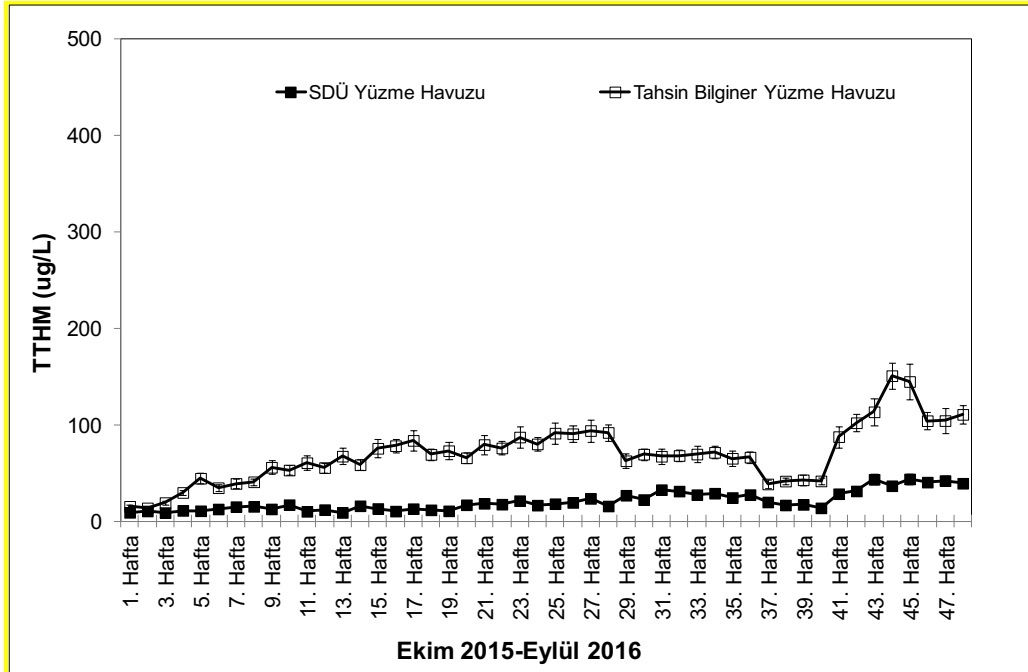
Proje kapsamında havuzlarda THM, HAA, HAN ve HNM olmak üzere toplam 28 DYÜ türü ve AOX miktarı tespit edilmiştir. Bu ölçümlerle ilgili detaylar analitik metotlar kısmında açıklanmıştır. 2 farklı yüzme havuzundan haftalık numuneler alınmıştır. Alınan numunelerde DYÜ ölçümleri iki kez yapılmıştır ve değerlerin ortalaması alınmıştır.

THM Sonuçları

Proje kapsamında izlemelere başlanan havuzlardan alınan haftalık numunelerde DYÜ analizleri yapılmış olup yaklaşık 1 yıllık (48 haftalık) Toplam THM (TTHM) değerleri Şekil 20'de gösterilmiştir. En yüksek THM değerleri Tahsin Bilginer havuzu numunelerinde gözlenmiştir. SDÜ ve Tahsin Bilginer havuzlarından alınan numunelerde ölçülen TTHM değerleri sırasıyla 9-44 µg/L ve 14-150 µg/L aralıklarındadır. Farklı su kaynaklarının kullanıldığı kapalı yüzme havuzları üzerinde yapılan uluslararası çalışmalar incelenecek olursa; A.B.D.'de yapılan bir çalışmada THM konsantrasyonlarının 26-213 µg/L arasında olduğu bulunmuştur (Kanan, 2010). Kore'de yapılan çalışmada ise yüzme havuzlarındaki THM miktarının 23,3-58,2 µg/L (Lee vd., 2009) olduğu tespit edilmiştir. Fantuzzi vd.(2001)'nin İtalya'da 5 farklı yüzme havuzunda yaptıkları bir çalışmada ortalama THM konsantrasyonunun 40 µg/L olduğunu rapor etmişlerdir. Londra'da 8 yüzme havuzu ile yapılan çalışmada ortalama 132 µg/L THM olduğu belirlenmiştir (Chu ve Nieuwenhuijsen, 2002). Tayland'da ise THM konsantrasyonları 26-65 µg/L olarak bulunmuştur (Panyakapo vd., 2008). Thacker vd. (2003) Hindistan'da THM konsantrasyonunun 355 µg/L seviyesine kadar çıktığını rapor etmişlerdir. Proje kapsamında izleme yapılan havuzların THM konsantrasyonları literatür ile uyumlu olduğu görülmüştür. SDÜ havuzuna göre daha yüksek TOK ve serbest klor konsantrasyonları göz önüne alındığında Tahsin Bilginer havuzunda gözlenen daha yüksek TTHM değerleri beklenen bir durumdur. SDÜ havuzunda ölçülen

TTHM değerleri havuzu kullanan kişi sayısından bağımsız olarak 48 haftalık izleme süresince birbirlerine oldukça yakın bulunmasına rağmen Tahsin Bilginer havuzu TTHM değerlerinde havuz kullanım yoğunluğuna bağlı olarak arttığı gözlenmiştir. SDÜ havuzunun serbest klor ve TOK değerleri incelendiğinde TTHM değerlerinin birbirine yakın bulunması olağandır. Tahsin Bilginer havuzunda ise TTHM değerlerinin artması zamanla yüzücü sayısına bağlı olarak artan TOK miktarına bağlıdır (Kim vd., 2002; Judd ve Bullock, 2003). Özellikle 40. haftadan sonraki ölçülen TTHM değerlerinin yüksek oluşu havuzun daha yoğun olarak kullanılmasından kaynaklanmaktadır. 48 haftalık izleme süresince ilk 40 haftada günlük ortalama yüzücü sayısı 700 iken bu değer 41. haftadan itibaren günlük ortalama 2600'e çıkmıştır. Bu yoğun kullanım sonucunda da TOK, AOX ve DYÜ artışı gözlenmiştir.

Tüm numuneler için Kloroform en fazla oluşan THM türüdür (Simard vd., 2013). Kloroform dışındaki diğer THM türleri olan DCBM, DBCM ve bromoform oldukça düşüktür (<2-3 µg/L). Bromlu THM'lerin az oluşmasının nedeni bromür seviyelerinin oldukça düşük olmasıdır. Dolayısıyla 48 haftalık THM izlemesi sonunda havuzlarda oluşan başlıca THM türünün Kloroform olduğu ve Kloroform konsantrasyonunun da Toplam THM konsantrasyonu ile neredeyse aynı olduğu sonucuna varılmıştır.

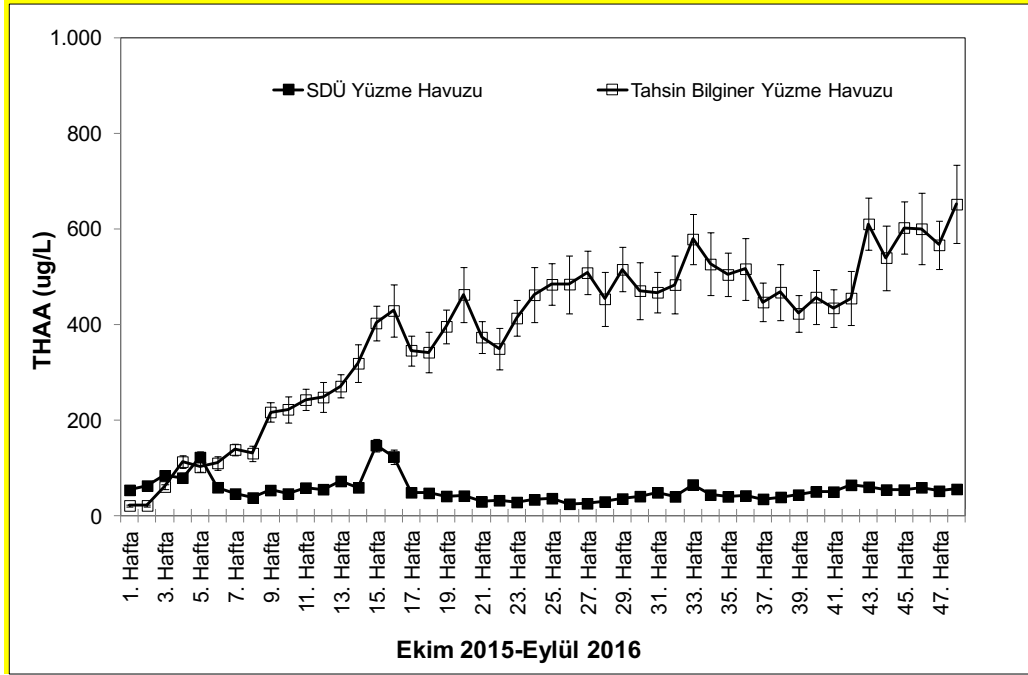


Şekil 20. Havuzlarda Ekim 2015-Eylül 2016 tarihleri arasında haftalık alınan numunelerde ölçülen Toplam THM değerleri.

HAA Sonuçları

Şekil 21, SDÜ ve Tahsin Bilginer havuzlarında ölçülen Toplam HAA (THAA) değerlerini göstermektedir. TTHM'lere kıyasla daha fazla HAA oluştuğu söylenebilir. Bu sonuç literatür ile uyumludur (Wang vd., 2014b). SDÜ havuzu için yaklaşık 25-150 µg/L aralığında Tahsin Bilginer havuzunda ise yaklaşık 20-650 µg/L aralığında THAA tespit edilmiştir. Simard vd.'nin (2013) yaptıkları çalışmalarında kapalı yüzme havuzlarındaki HAA miktarını 104-1195 µg/L olarak tespit etmişlerdir. THM datalarına benzer trendler HAA verileri içinde gözlenmiştir. SDÜ havuzunda 48 haftalık HAA izlemesi incelendiğinde HAA değerlerinin çok değişmediği ve salınım göstermediği bulunmuştur. HAA türlerinin uçuculuğu THM'e göre daha düşüktür (Simard vd., 2013). Dolayısıyla HAA'de zamanla birikme beklenmektedir. Ancak bu birikmenin SDÜ havuzunda gözlenmemesinin nedeni düzenli olarak havuz suyuna ilave edilen taze suyun havuz suyunu seyreltmesidir. Bu yüzden SDÜ havuzunda THAA miktarı çok değişkenlik göstermemiştir. Ancak aynı durum Tahsin Bilginer havuzu için söylenemez. Tahsin Bilginer havuzundaki ortalama THAA miktarı yaklaşık 385 µg/L'dir. Bu değer SDÜ havuzu THAA değerinin yaklaşık 7 katıdır. İzleme boyunca THAA miktarı giderek artmıştır. Tahsin Bilginer havuzu TOK ve serbest klor miktarlarının SDÜ havuzuna göre yüksek olması ve/veya zamanla artması Tahsin Bilginer havuzunda daha fazla HAA oluşmasına ve zamanla birikim meydana gelerek daha yüksek HAA içermesine neden olmuştur. Kanada'daki 15 kapalı havuzda, HAA'nın THM'a oranı 4,1-8,7 aralığında olduğu rapor edilmiştir (Simard vd., 2013). Yaptığımız bu çalışmada ise SDÜ ve Tahsin Bilginer havuzlarının HAA:THM oranları sırasıyla 4,0 ve 5,5'dir. Bu oranlar ise literatür ile uyumludur. Genel olarak HAA konsantrasyonu, THM konsantrasyonlarından daha fazladır. Bu duruma yol açabilecek sebepler; (i) öncüllerden kaynaklı HAA'nın oluşum potansiyelinin THM'dan daha yüksek olması ve (ii) THM'ın uçucu yapıları nedeniyle havaya karışması ve bundan dolayı yüzme havuzu suyundaki konsantrasyonun azalmasıdır.

Tüm numuneler için genelde en çok bulunan HAA türü klorlu HAA'lerdir. HAA türleri içinde en fazla TCAA tespit edilmiştir (Kanan ve Karanfil, 2011). Daha sonra DCAA, BCAA ve CAA de bulunmuştur. Diğer türlerin miktarı raporlama limitlerine yakındır veya altındadır. SDÜ havuzunda bulunan TCAA, DCAA, CAA ve BCAA konsantrasyonları sırasıyla ortalama 25 µg/L, 24µg/L, 1 µg/L, ve 2 µg/L'dir. Tahsin Bilginer havuzunda ise sırasıyla 324 µg/L, 56 µg/L, 1 µg/L ve 2µg/L tespit edilmiştir. Bromlu HAA'lerin az oluşmasının nedeni ise bromür seviyelerinin oldukça az olmasıdır.



Şekil 21. Havuzlarda Ekim 2015-Eylül 2016 tarihleri arasında haftalık alınan numunelerde ölçülen Toplam HAA değerleri.

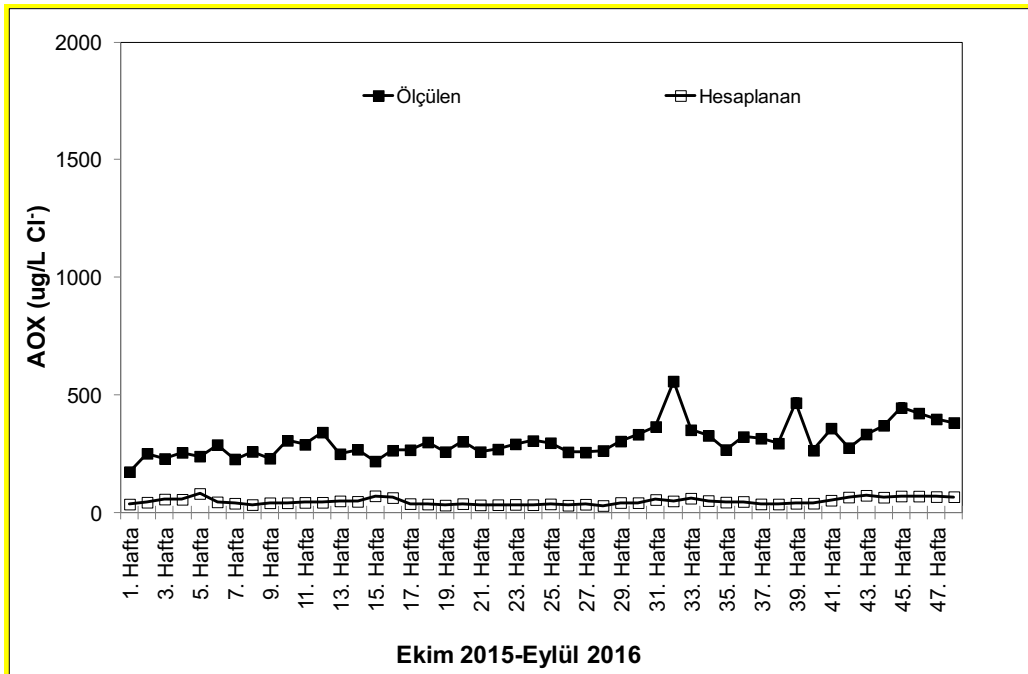
HAN ve HNM Sonuçları

SDÜ havuzu numunelerinde HNM ve HAN'lar raporlama limitlerinin altında gözlenmiştir. Tahsin Bilginer havzunda ise sadece HAN tespit edilmiştir. Bulunan HAN miktarı ise raporlama limitlerine oldukça yakın olduğu gözlenmiştir (maksimum 8 µg/L). Oluşan HAN türü ise sadece DCAN oluşmuştur. HAN konsantrasyonları oldukça düşük miktarlarda oluşmuştur. Yüzme havuzunun pH değeri 7'den büyük olduğunda HAN konsantrasyonu azalma eğilimi göstermektedir. Bunun sebebi pH 7 ve yukarısında HAN parçalanarak HAA'lere dönüşmektedir (Teo vd., 2015). Bu yüzden diğer DYÜ türlerine nazaran daha az bulunmaktadır. Sadece Tahsin Bilginer havzunda HAN'ların tespit edilmesinin nedeni ise Tahsin Bilginer havuz doldurma suyunun çözünmüş organik azot (ÇOA) içeriğidir. HAN oluşum miktarı su içerisinde bulunan ÇOA miktarına bağlıdır. Tahsin Bilginer havuzunun ÇOA içeriği ortalama 1,5 mg/L civarındadır. SDÜ havzunda ise ÇOA miktarı ortalama 0,5 mg/L'dir. Bu bulgu HAN'ların sadece Tahsin Bilginer havzunda tespit edilmesinin nedenini açıklamaktadır.

AOX Sonuçları

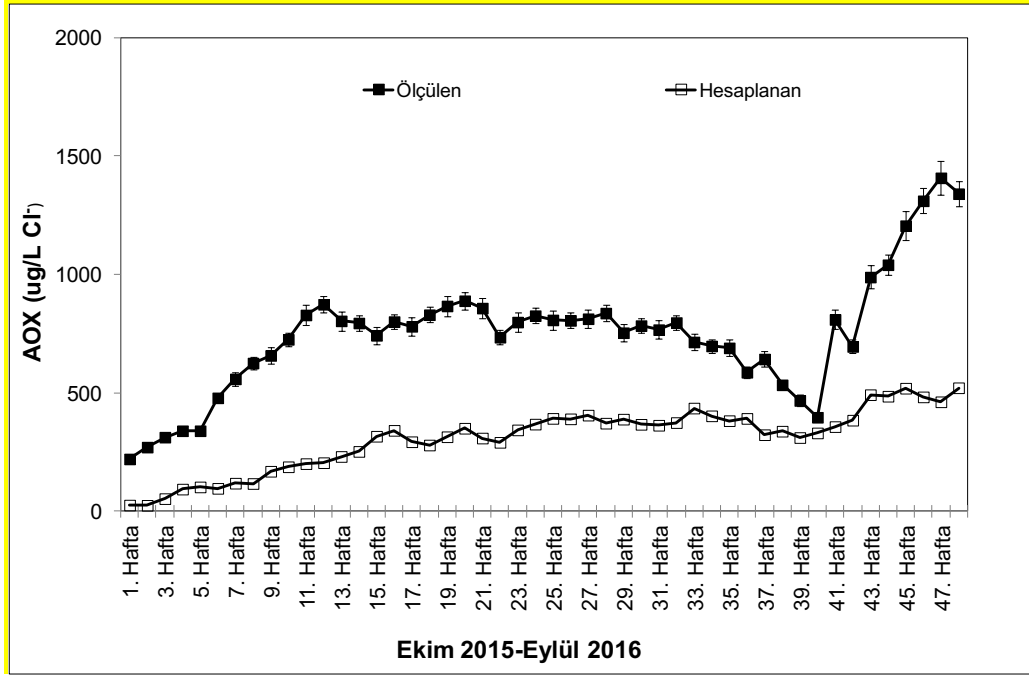
SDÜ havuzundan alınan 48 haftalık numunelerde ölçülen AOX değerleri Şekil 22'de gösterilmiştir. Numunelerdeki AOX, halojelenmiş organik maddeleri göstermektedir. Dolayısıyla ölçülen AOX, proje kapsamında analizleri yapılan DYÜ'leri (THM, HAA, HAN ve HNM) de içermektedir. Bu bağlamda ölçülen DYÜ'lerden kaynaklanan AOX miktarı hesaplanarak ölçülen AOX değeri ile karşılaştırılmıştır. Aradaki fark (ölçülen AOX - hesaplanan AOX) ise bilinmeyen halojenli organik madde miktarını göstermektedir.

SDÜ havuzunda ölçülen AOX değerleri 174-559 µg/L arasında bulunmuştur. 48 haftalık ortalama AOX değeri ise 304 µg/L'dir. SDÜ havuzunda ölçülen klorlu DYÜ türlerinden kaynaklanan AOX teorik olarak hesaplanmıştır. SDÜ havuzundaki DYÜ'lerden ileri gelen AOX miktarı ortalama 48 µg/L olarak hesaplanmıştır. Aradaki ortalama 256 µg/L'lik fark ölçmediğimiz/ölçülemeyen/bilinmeyen klorlu yan ürünlerden kaynaklanmaktadır. Bu bilinmeyen klorlu yan ürünler kaynaklı AOX miktarı 48 hafta boyunca SDÜ havuzunda çok değişkenlik göstermemiştir. Ölçülen AOX miktarında ise zamana bağlı olarak çok hafif bir artış söz konusudur. AOX'da görülen bu artış havuz kullanımının kümülatif olarak artmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 22. SDÜ havuzunda Ekim 2015-Eylül 2016 tarihleri arasında haftalık alınan numunelerde ölçülen ve hesaplanan AOX değerleri.

Tahsin Bilginer havuzunda ölçülen AOX değerleri Şekil 23'de gösterilmiştir. 48 haftalık ortalama AOX değeri 746 µg/L olarak bulunmuştur. Bu bulunan değer SDÜ havuzuna göre daha yüksek (yaklaşık 2,5 kat) bir değerdir. Ölçülen AOX miktarı zamanla artış göstermektedir. Aynı zamanda AOX'a katkı veren THM ve HAA gibi DYÜ'lerinde de benzer bir trende rastlanılmıştır. Dolayısıyla AOX'daki zamanla artışın sebeplerinden birisi THM ve HAA gibi DYÜ türlerinin artması olarak gösterilebilir. SDÜ ve Tahsin Bilginer havuzlarının 48 haftalık izleme döneminin ilk haftalarında ölçülen AOX değerleri birbirlerine oldukça yakın iken zamanla iki havuzun AOX değerleri arasındaki fark giderek açılmıştır. Bunun sebebi olarak i) zamanla TOK değerindeki artış, ii)serbest klor miktarı, iii) doldurma suyunun ÇOA içeriği, iv) yüzücü sayısındaki artış veya v) UV dezenfeksiyonunun etkisi gösterilebilir. Öyle ki Wang vd.'nin (2015) yaptıkları bir çalışmada UV ile dezenfeksiyonun AOX oluşumunu yaklaşık 3-4 kat artırdığını göstermiştir. Aynı çalışmada AOX'un artmasına sebep olarak ise ileri oksidasyon proseslerinin organik maddenin yapısını değiştirerek daha kolay klor ile reaksiyona girebilen bir organik maddeye dönüştürmesi ve böylece oluşan klorlu yan ürünlerinin artması gösterilmiştir (Glauner vd., 2005; Toor ve Mohseni, 2007; Pisarenko vd., 2013). Literatürde karşılaşılan bu bulgu ışığında benzer bir mekanizmanın da Tahsin Bilginer havuzunda görülerek AOX ve DYÜ artışına sebep olabileceği sonucuna varılmıştır. Ölçülen DYÜ'lerden kaynaklanan AOX miktarı ortalama 310 µg/L olarak hesaplanmıştır. Aradaki 440 µg/L'lik fark ise yukarıda da bahsedildiği gibi ölçmediğimiz/ölçülemeyen/bilinmeyen klorlu yan ürünlerden kaynaklanmaktadır. Aradaki farkın da giderek artması ölçmediğimiz/ölçülemeyen/bilinmeyen klorlu yan ürünlerin birikmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

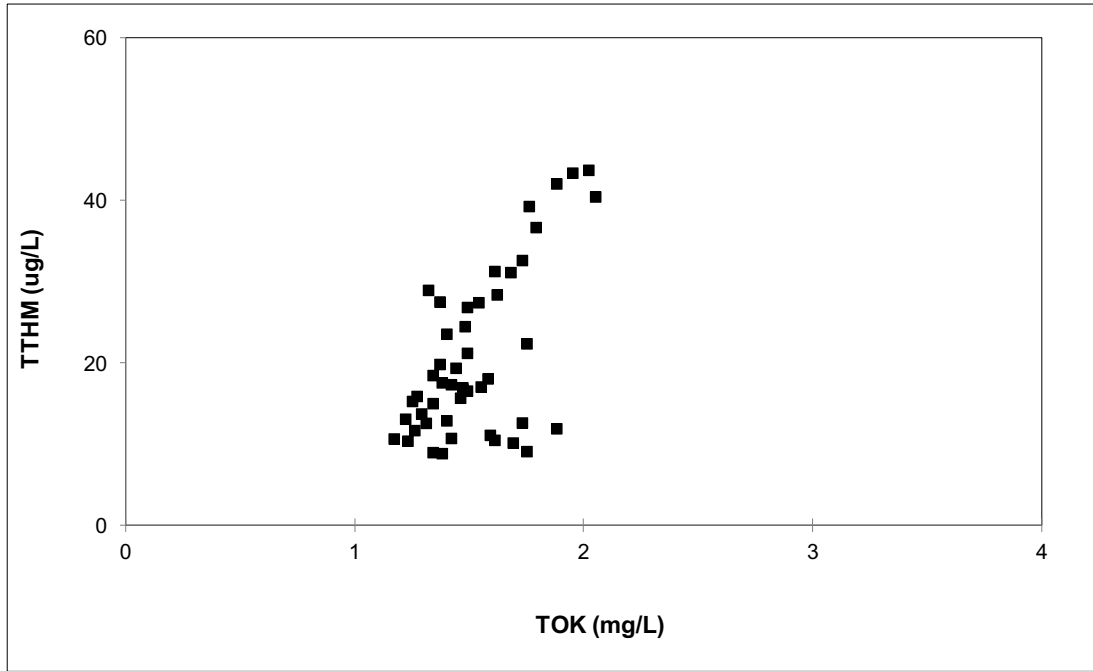


Şekil 23. Tahsin Bilginer havuzunda Ekim 2015-Eylül 2016 tarihleri arasında haftalık alınan numunelerde ölçülen ve hesaplanan AOX değerleri.

4.2.3 DYÜ oluşumuna etki eden parametreler ve DYÜ ile korelasyonları

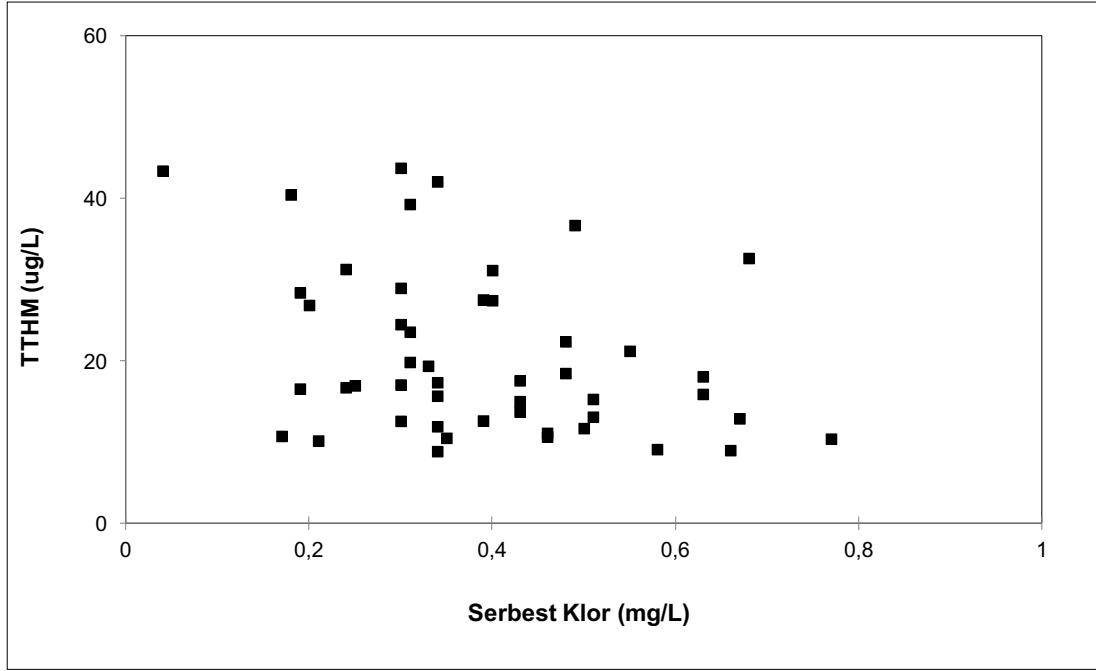
SDÜ havuzunda elde edilen bulgular

SDÜ havuzunda 48 hafta boyunca yapılan izlemeler neticesinde DYÜ'lerin oluşumuna katkıda bulunan parametreler belirlenmeye çalışılmıştır. DYÜ oluşumuna neden olan literatürde de sıklıkla bahsedilen parametreler; TOK, SUVA; serbest klor, sıcaklık, pH'dır. Bu bağlamda proje kapsamında izlemesi yapılan hazınlarda oluşan DYÜ'lerin oluşumuna neden olabilecek olası tüm parametreler değerlendirilerek aşağıda sunulmuştur. SDÜ havuzunun TOK konsantrasyonunun toplam THM oluşumuna etkisi Şekil 24'de gösterilmiştir. Beklendiği gibi TOK ile THM arasında zayıf korelasyonlar bulunmuştur. Ancak TOK değerinin 2'yi çok geçmemesi oluşan THM miktarını da düşük seviyede olmasını sağlamıştır. Havuzun TOK konsantrasyonunun 2 mg/L civarında olması toplam THM miktarının 40 µg/L seviyesini çok az geçmesine neden olmuştur. Havuzun TOK değeri genelde 1-2 mg/L seviyelerinde olup oluşan toplam THM miktarı ise 10-20 µg/L civarında olduğu tespit edilmiştir. Sonuç olarak SDÜ havuzunda TOK ile oluşum toplam THM arasında az da olsa bir korelasyonun olduğu görülmektedir ($R^2=0,40$).



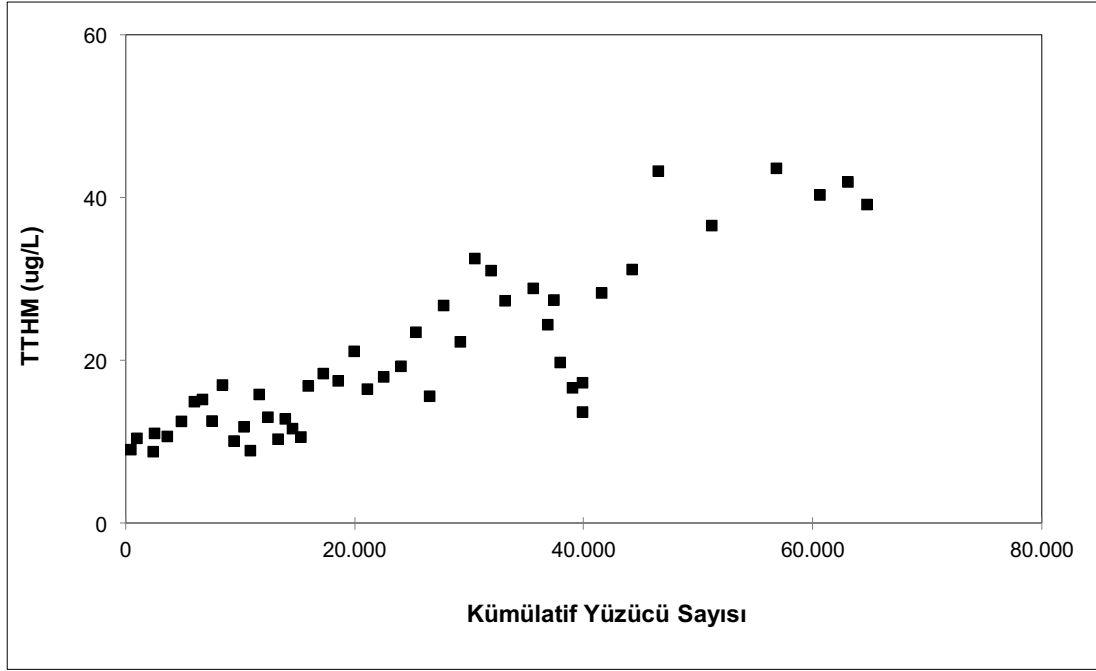
Şekil 24. Tüm SDÜ havuz numunelerindeki TOK konsantrasyonlarının toplam THM oluşumuna etkisi

Şekil 25 serbest klor ile THM oluşumu arasındaki ilişkiyi göstermektedir. Serbest klor ile THM oluşumu arasında güçlü bir korelasyon olması beklenirken SDÜ havuzunda bu korelasyona rastlanmamıştır. 0,1-0,8 mg/L serbest klor miktarlarında ölçülen toplam THM konsantrasyonu 40-45 µg/L arasındadır. Benzer olarak UV ve SUVA ile toplam THM arasında da herhangi bir korelasyon tespit edilememiştir (data sunulmamıştır). Bunun sebebi olarak SDÜ havuz suyunun düşük UV değerlerine sahip olması diğer bir deyişle UV absorplamayan DOM fraksiyonlarına sahip olması gösterilebilir (Kitis vd., 2010). Elde edilen sonuçlar ışığında düşük konsantrasyonlardaki serbest klor düşük seviyelerde THM oluşumuna sebep olmaktadır. Sonuç olarak UV, SUVA ve serbest klor miktarının bilinmesi ile yaklaşık oluşacak THM miktarının belirlenmesi olanaksız görünmektedir.



Şekil 25. Tüm SDÜ havuz numunelerindeki serbest klor konsantrasyonlarının toplam THM oluşumuna etkisi

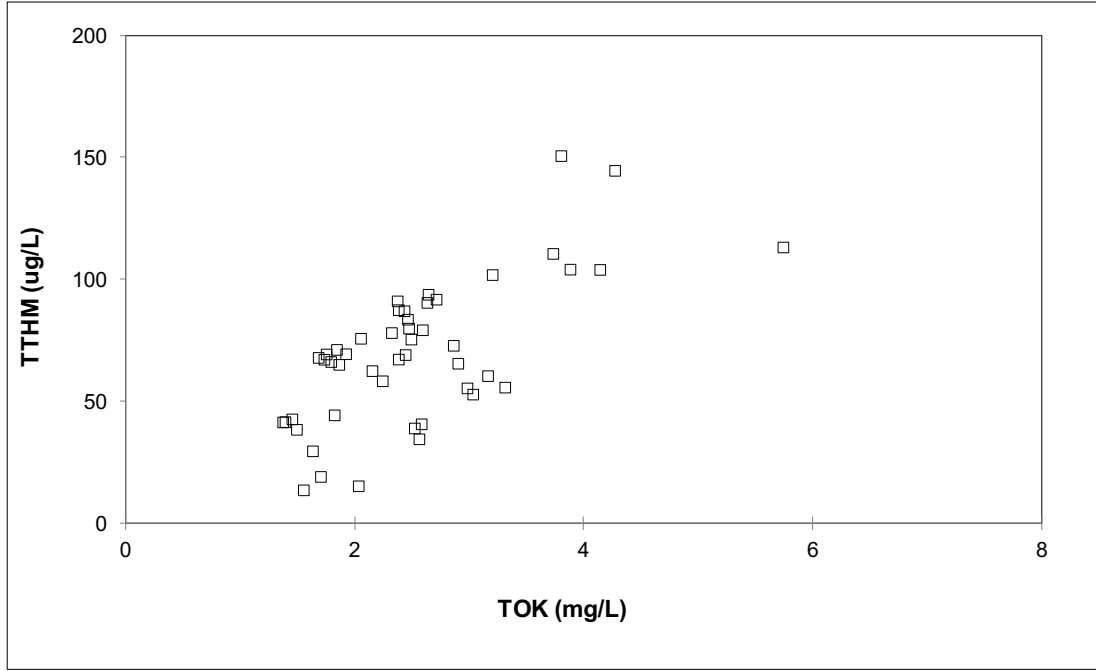
SDÜ havuzunu kullanan yüzücü sayısı ile oluşan toplam THM miktarı arasındaki ilişki Şekil 26'da gösterilmiştir. Beklendiği gibi yüzücü sayısının artması toplam THM miktarının da artmasına neden olmuştur. Havuzu kullanan yüzücü sayısı arttıkça havuza bırakılan insan vücut artıkları da artmaktadır. Böylece havuzun organik içeriği de artarak klor ile reaksiyonu sonucu THM, HAA, HAN vb. gibi DYÜ'lere sebep olmaktadır. Aynı zamanda havuzdaki yüzücü sayısının artması serbest klorun çabuk tüketilmesini sağlamakta olup yeniden dozlama ile istenilen serbest klor düzeyi sağlanmaktadır. Böylece DYÜ'ler daha fazla oluşmaktadır. Beklendiği gibi havuzun kullanılmadığı dönemlerde THM değerlerinin düştüğü gözlenmiştir. THM'lerin uçucu özelliklerinden dolayı konsantrasyon azalması izlenmiştir.



Şekil 26. SDÜ havuzunu kullanan yüzücü sayısının toplam THM oluşumuna etkisi

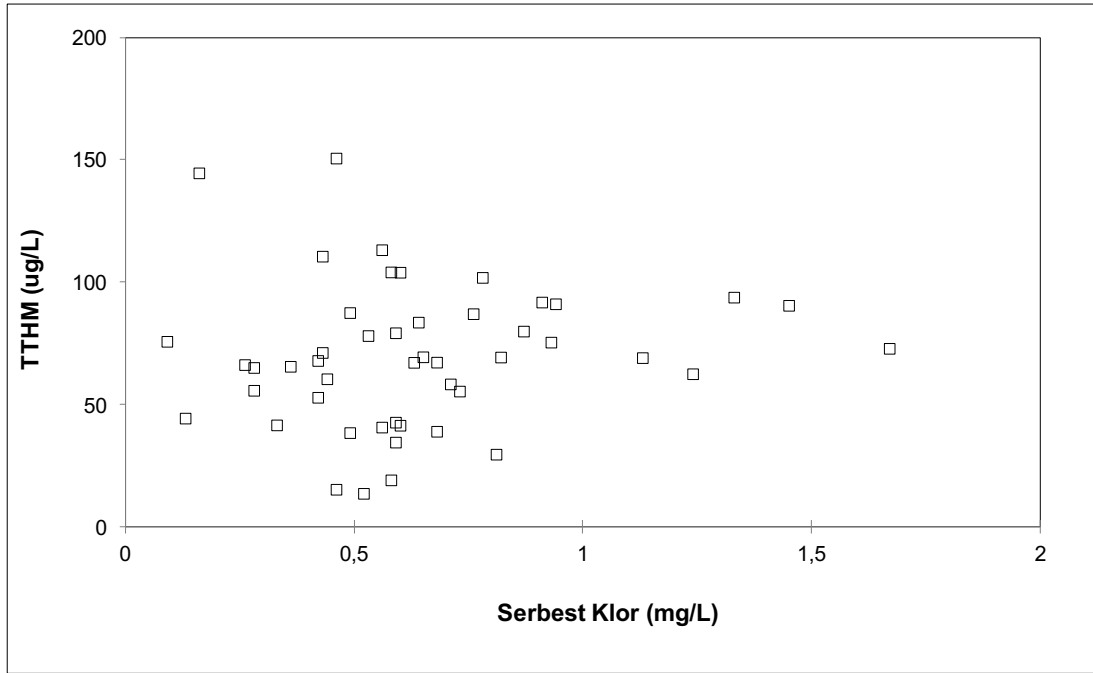
Tahsin Bilginer havuzunda elde edilen bulgular

Tahsin Bilginer havuzunda 48 hafta boyunca yapılan izlemeler yapılarak DYÜ oluşumuna neden olan parametreler ve ilişkileri incelenmiştir. Tahsin Bilginer havuzunun TOK konsantrasyonunun toplam THM oluşumuna etkisi Şekil 27'de gösteriştir. Beklendiği gibi TOK konsantrasyonunun THM'e katkıda bulunduğu belirlenmiştir. Tahsin Bilginer havuzunun TOK değerleri SDÜ havuzuna göre daha yüksek olup oluşan THM miktarı da SDÜ havuzuna göre daha fazladır. Tahsin Bilginer havuzunun TOK değerleri 2 mg/L seviyelerinde iken havuzda oluşan toplam THM miktarı SDÜ havuzu ile benzerlik göstermekte olup 40-45 µg/L aralığında olduğu görülmüştür. Ancak TOK değerinin 4-6 mg/L seviyelerine çıkmasıyla oluşan toplam THM miktarı 150 µg/L değerine kadar ulaşmıştır. Sonuç olarak Tahsin Bilginer havuzunda TOK ile oluşan toplam THM arasında bir korelasyonun olduğu görülmektedir ($R^2=0,47$).



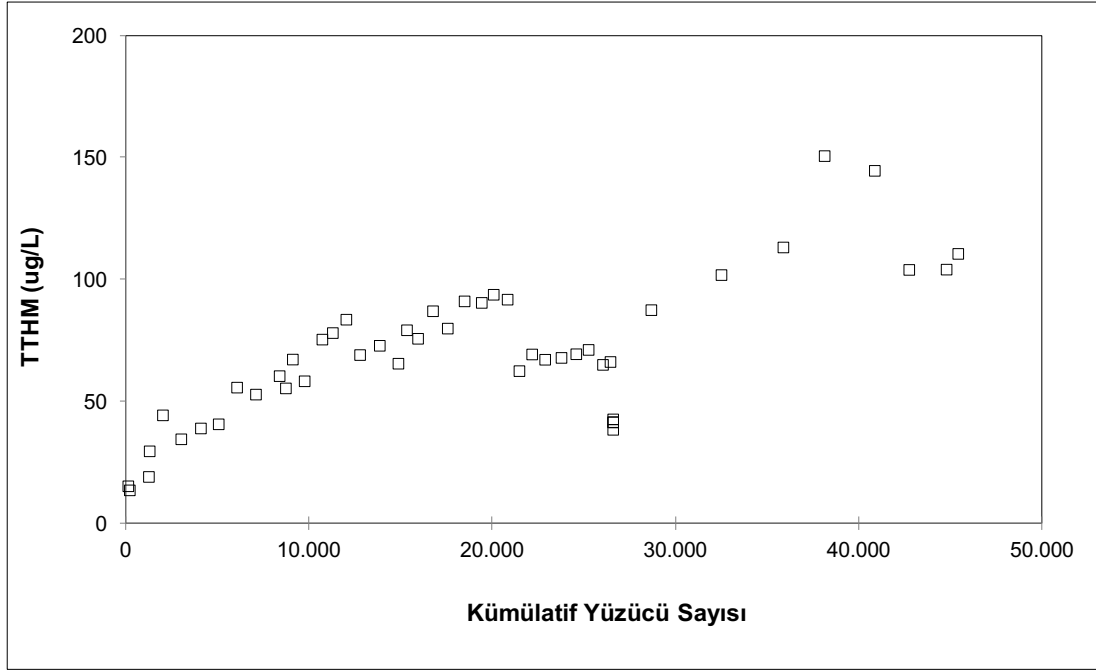
Şekil 27. Tüm Tahsin Bilginer havuz numunelerindeki TOK konsantrasyonlarının toplam THM oluşumuna etkisi.

Şekil 28 Tahsin Bilginer havuzundaki serbest klor ile THM oluşumu arasındaki ilişkiyi göstermektedir. SDÜ havuzunda trende benzer olarak Tahsin Bilginer havuzunda da serbest klor ile THM oluşumu arasında herhangi bir korelasyona rastlanmamıştır. Serbet klor değerlerinin 1,5 mg/L seviyelerine kadar çıkması bile toplam THM miktarını etkilememiştir. Bunun sebebi olarak o andaki havuzun TOK değerinin düşük olması (2,9 mg/L) gösterilebilir. Benzer olarak UV ve SUVA ile toplam THM arasında da herhangi bir korelasyon tespit edilememiştir (data sunulmamıştır). Bunun sebebi de SDÜ havuzu için yapılan yorumun aynısıdır. Kısacası Tahsin Bilginer havuzunun da SUVA değerleri düşük olduğundan (<2 L/mg-m) bu tür sularda korelasyona rastlanılmamaktadır.



Şekil 28. Tüm Tahsin Bilginer havuz numunelerindeki serbest klor konsantrasyonlarının toplam THM oluşumuna etkisi.

Tahsin Bilginer havuzunu kullanan yüzücü sayısı ile oluşan toplam THM miktarı arasındaki ilişki Şekil 29'da gösterilmiştir. Beklendiği gibi yüzücü sayısının artması toplam THM miktarının da artmasına neden olmuştur. Havuzu kullanan yüzücü sayısı arttıkça havuza bırakılan insan vücut artıkları da artmaktadır. Böylece havuzun organik içeriği de artarak klor ile reaksiyonu sonucu THM, HAA, HAN vb. gibi DYÜ'lere sebep olmaktadır. SDÜ ve Tahsin Bilginer havuzlarının kullanım sayıları birbirine yakın olmasına hatta SDÜ havuzunun biraz daha yüksek olmasına rağmen oluşan toplam THM miktarı Tahsin Bilginer havuzunda daha fazladır. Bunun sebepleri i) Tahsin Bilginer havuzunun daha fazla TOK içermesi ii) Tahsin Bilginer havuzunun serbest klor seviyesinin SDÜ havuzuna kıyasla daha yüksek olması ve iii) Tahsin Bilginer havuz suyunun SDÜ'den farklı olarak UV ile dezenfekte edilmesidir. Beklendiği gibi havuzun kullanılmadığı dönemlerde THM sudan havaya transfer olduğu için THM değerlerinin düştüğü gözlenmiştir.



Şekil 29. Tahsin Bilginer havuzunu kullanan yüzücü sayısının toplam THM oluşumuna etkisi.

SDÜ ve Tahsin Bilginer havuzlarında THM oluşumu için yukarıda bahsedilen korelasyon yorumlarının bir benzeri de HAA için yapılabilir. TOK-HAA ve serbest klor-HAA arasındaki ilişkiler THM'de elde edilen korelasyonlara benzerlik göstermiş raporda daha fazla tekrar olmaması açısından data sunulmamıştır. AOX'u oluşturan bileşiklerin büyük bir kısmı proje kapsamında ölçülen klorlu DYÜ'lerdir. Dolayısıyla AOX ile DYÜ ler arasında bir korelasyon beklenmektedir. En güçlü korelasyon Tahsin Bilginer havuzunda gözlenmiştir. SDÜ havuzunda ise AOX ve DYÜ konsantrasyonlarının zamanla değişmemesinden dolayı zayıf bir korelasyon olduğu görülmüştür (data sunulmamıştır). Ayrıca HAN ve HNM oluşumları olmadığından veya çok sınırlı olduğundan korelasyon çalışması yapılmamıştır.

4.3 İş Paketi No.3: DOM ve İVA'nın DYÜ oluşumuna etkisinin belirlenmesi

Yüzme havuzlarında 2 ana DYÜ öncülleri mevcuttur; 1) şebekeden alınan doldurma suyundan gelen DOM ve 2) yüzücüler tarafından salınan ter ve idrar bileşenleri, deri parçaları, saç, mikroorganizmalar, kozmetikler ve diğer insanla ilgili ürünler gibi vücut atıkları (İVA). Bu iki tür DYÜ öncülleri oldukça farklı yapılara sahip oldukları için, havuzlardaki bu öncüllerin karışımı sonucu oluşacak DYÜ, içme sularında oluşan DYÜ'den farklı özellik göstermektedir. Bu iş paketinin amacı DOM ve İVA'nın DYÜ oluşuma etkisinin belirlenmesidir. Ayrıca bu iş paketinde sıcaklık ve temas süresinin etkisi de belirlenmiştir. Temas süresi belirlemedeki amaç DYÜ oluşum hızları hakkında bilgi sahip olmaktır.

Bu iş paketinde model su testleri yapılmıştır. Model havuzlarda DOM kaynağı olarak yeraltı ve yüzeysel olmak üzere iki farklı ham su kaynağı doldurma suyu olarak kullanılmıştır. Yöntem kısmının girişinde de bahsedildiği gibi bu iki havuzun ham su kaynakları farklılık göstermektedir. Tablo 10'de iki farklı doldurma suyunun özellikleri verilmiştir. Yüzeysel su kaynağı, TOK değeri nispeten yüksek olmasına karşın (3,44 mg/L), düşük SUVA değerine sahip bir su kaynağıdır. Yeraltı su kaynağının TOK değeri 0,35 mg/L gibi oldukça düşüktür. Ayrıca oldukça düşük UV_{254nm} absorbansı değerlerinden dolayı düşük $SUVA_{254nm}$ (0,85 L/mg-m) değerlikli bir su kaynağıdır. Yüzeysel su kaynağı yeraltı su kaynağına göre daha yüksek TOK ve SUVA değerlerine sahiptir.

Tablo 10. Deneyler için kullanılan doldurma suyu özellikleri

Doldurma Suyu	TOK (mg/L)	TN (mg/L)	UV_{254nm} (cm ⁻¹)	SUVA (L/mg-m)
Yüzeysel su	3,44	0,42	0,048	1,4
Yeraltı suyu	0,35	0,35	0,003	0,85

DOM'un DYÜ oluşumuna etkisinin yanında yüzücülerden gelen öncüllerin etkisini belirlemek amacıyla, İVA çözeltisi ilave edilerek gerçek havuz işletim koşullarındaki oluşması muhtemel DYÜ'ler tespit edilmiştir. İnsan atıklarını toplamak ve korumak mümkün olamayacağı için sentetik olarak hazırlanan İVA'yı temsil eden karışımlar hazırlanarak kullanılmıştır. Goeres vd. (2004) tarafından önerilen İVA reçetesi kullanılmıştır. İVA karışımının içeriği Tablo 11'de verilmiştir. Bu karışım her bir yüzücünün ortalama bir yüzmede havuza 200 mL ter ve 50 mL idrar bırakmasını simule etmektedir. Bu reçetenin TOK değeri ise yaklaşık 17 mg/L'dir. Deneylerde ise TOK değeri 1, 2,5 ve 5 mg/L olacak şekilde ana stoktan (17 mg/L) hazırlanan seyreltilmiş çözeltiler kullanılmıştır.

Tablo 11. Sentetik İVA içeriği

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

Bu iş paketinde spesifik DYÜ türleri için dezenfeksiyon yan ürünleri oluşum potansiyeli (DYÜ-OP) testleri yapılmıştır. DYÜ-OP ölçümü havuzdaki DYÜ öncüllerinin miktarı hakkında bilgi vermektedir. Sıcaklık önemli bir parametre olduğu için iki farklı sıcaklık test edilmiş ve tüm testler 27 ve 40 °C'de yapılmıştır. Yüzücü sayısı ile orantılı olarak zamanla TOK konsantrasyonun arttığı izleme çalışmalarında tespit edilmiştir. Havuzlarda TOK konsantrasyonu 2-20 mg/L arasında değiştiği literatürde rapor edilmektedir. Ancak izleme çalışması sonuçlarımızda TOK'un maksimum 5,7 mg/L olduğu görülmüştür. Bu sebeple bu iş paketi kapsamında maksimum TOK konsantrasyonu olarak 5 mg/L seçilmiştir. Yüzücülerden kaynaklı organik yüklemenin etkisini belirlemek için 3 farklı TOK konsantrasyonda (1, 2,5 ve 5 mg/L) testler yapılmıştır. İVA etkisini belirlemek için iki farklı doldurma suyunun TOK değeri 0,35 mg/L olacak şekilde ayarlanmış olup TOK değeri 1, 2,5 ve 5 mg/L olacak şekilde farklı miktarlarda İVA çözeltisi ilave edilmiştir. Örneğin 5 mg/L TOK deneyleri için, 0,35 mg/L TOK doldurma suyundan ve diğer 4,65 mg/L TOK ise hazırlanan İVA karışımından olup toplamda 5 mg/L TOK olacak şekilde ayarlanmıştır. Bu deneyler sırasında bakiye serbest klor: 0,5 mg/L ve pH: 7,5'da sabit tutulmuştur. OP testleri, amber şişeler kullanılarak tam karışimli kesikli reaktörlerde yapılmıştır. Her bir şişe hava kalmayacak şekilde su numuneleri ile doldurulduktan sonra içine karışımı sağlamak için manyetik karıştırma çubukları konulmuştur. Şişelerin hava almayacak şekilde kapatılması sonucu oluşan DYÜ miktarı havuzlarda oluşan toplam DYÜ miktarını temsil etmektedir.

4.3.1 İVA çözeltisinin DYÜ oluşum potansiyelinin belirlenmesi

İVA 'nin OP testlerine ait sonuçlar Tablo 12'de özetlenmiştir. Burada verilen İVA çözeltisi ana stok çözeltisinden hazırlanarak TOK değeri 1 mg/L olacak şekilde seyreltilmiştir. İVA çözeltisinde, THM ve HAA oluşumu gözlenmiştir. HNM ve HAN konsantrasyonları deteksiyon limitinin altında kalmıştır. Oluşan baskın THM türü kloroform iken HAA için baskın türler ise DCAA ve TCAA'dır. Sularda bromür olmadığı için klorlu türlerin baskın olması beklenen bir durumdur. İVA'nın klor talebi, doğal sulara kıyasla yüksektir. Örneğin doldurma suyu testleri için kullanılan yüzeysel suyun aynı TOK değeri için klor talebi 1,5 mg/L iken İVA çözeltisinin klor talebi 13,5 mg/L'dir. Klor talebinin fazla olmasının nedeni, İVA çözeltisinde bulunan azotlu ve karbonlu bileşiklerin klor ihtiyacının yüksek olmasından kaynaklanmaktadır. Literatürde aynı şekilde hazırlanan İVA için benzer şekilde yüksek klor talebi değerleri rapor edilmiştir (Kanan ve Karanfil, 2011). İVA çözeltisinin 1 mg/L TOK değeri için THM ve HAA konsantrasyonları sırasıyla 16 µg/L ve 33 µg/L olarak bulunmuştur. İVA çözeltisi THM'e göre yüksek HAA oluşum potansiyeline sahiptir. Bu sonuçlar aynı İVA çözeltisi için Kanan ve Karanfil (2011) tarafından yapılan çalışma ile uyumludur. Ayrıca sonuçlar Hansen vd. (2012)'nin farklı İVA çözeltisi sonuçları ile benzer trendler göstermektedir. Genel olarak farklı İVA tipleri için her zaman HAA oluşumunun THM oluşumundan daha yüksek olduğu gözlenmiştir. İVA bileşenleri, HAA'ların öncülleri olarak kabul edilen hidrofilik yapıda düşük molekül ağırlıklı organik bileşiklerini içermektedir (Hua ve Reckhow, 2007; Kanan ve Karanfil, 2011). Bu sonuç havuzlardaki HAA öncüllerinin sadece serbest aminoasitler değil, aynı zamanda peptitleri ve proteinleri (örn. Albumin) ve ayrıca insan vücudundan kaynaklanan diğer organik maddeleri içerdiğini göstermektedir.

Tablo 12. İVA çözeltisinin DYÜ oluşum potansiyeli (pH:7,5, TOK: 1 mg/L, temas süresi:120 saat ve bakiye klor: 0,5 mg/L)

Çözelti	T (°C)	Dozlanan Cl ₂ (mg/L)	TTHM (µg/L)	DCAA (µg/L)	TCAA (µg/L)	THAA (µg/L)
İVA	27	14	16	19	14	33

AOX konsantrasyonu 27 °C'de 124 µg/L'dir. AOX ve THM-HAA konsantrasyonları kullanılarak bilinmeyen DYÜ'lerin oranları belirlenmiştir. AOX, bağlanmış toplam klor kütlesini gösterir. Bu değerden THM ve HAA türlerinden gelen klor miktarı çıkartılarak bilinmeyen DYÜ'lerin miktarı belirlenmiştir. AOX'tan, THM ve HAA'lerden kaynaklanan halojenli yan ürün miktarları çıkarılınca bilinmeyen halojenli yan ürün miktarı yaklaşık 90 µg/L bulunmuştur

(Tablo 13). Bu sonuç, THM ve HAA konsantrasyonlarına göre yüksek miktarda bilinmeyen yan ürünlerin oluştuğunu göstermektedir.

Tablo 13. THM ve HAA'nin AOX katkısı ve bilinmeyen DYÜ miktarı

Çözelti	AOX (µg/L)	THM'den gelen klor miktarı (µg/L)	HAA'den gelen klor miktarı (µg/L)	Bilinmeyen DYÜ miktarı (µg/L)
İVA	124	14	20	90

4.3.2 Doldurma suyunun DYÜ oluşumuna etkisi

İki farklı doldurma suyu ve İVA çözeltisi karışımı ile yapılan OP testlerinin sonuçları Tablo 14'da gösterilmiştir. Doldurma suyu numuneleri yüzeysel su ve yeraltı suyu olarak isimlendirilmiştir. Bu numuneler TOK, TN, UV₂₅₄, SUVA₂₅₄ açısından farklı özellik göstermektedir. Karşılaştırma yapılabilmesi açısından, yeraltı suyunun TOK değeri 0,35 mg/L olduğundan yüzeysel su TOK değeri de 0,35 mg/L olacak şekilde seyreltilmiştir. Toplam TOK konsantrasyonu 1 mg/L olacak şekilde İVA eklenmiştir. Aynı deney koşulları altında doldurma su olarak kullanılan yüzeysel su ve yeraltı suyunun klor ihtiyacı İVA çözeltisinden daha az bulunmuştur. İVA çözeltisi ilave edilmediği zaman, yüzeysel su ve yeraltı suyunun THM oluşum potansiyeli HAA oluşum potansiyelinden daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. İVA çözeltisi için HAA oluşturma potansiyeli THM'e göre daha fazladır. Havuz suyundaki HAA'ların birikmesinin temel nedeni yüzücüler tarafından eklenen İVA bileşenlerinin zamanla artması sonucu HAA öncüllerinin artmasıdır. HAA fazla olmasının sebepleri; i) İVA bileşenleri sürekli olarak yüzücüler tarafından havuz sularına eklenmesi ve böylece HAA öncüllerinin artması, ii) havuz sularının doldurma suyu ile yenilenmemesi ve HAA birikmesi ve iii) HAA'ların uçuculuğunun az olması ve böylelikle sudaki konsantrasyonunun artması. Doldurma sularından gelen DOM'ların HAA konsantrasyonlarına olan katkısı düşük seviyededir. Proteinler, amino asitler ve DOM'un ayrı ayrı klorlanması sonucu, DOM'un daha yüksek THM oluşum potansiyeline sahip olduğu belirtilmiştir (Morris vd., 1980; Scully vd., 1988; Kanan ve Karanfil, 2011). Yüzeysel su numunesinde, yeraltı suyu numunesinden biraz daha yüksek THM ve HAA oluşumu gözlenmiştir. Bu durum, diğer su kaynaklarına göre daha aromatik yapıya sahip olması ile açıklanabilir. Doldurma sularından gelen TOK değerleri aynı (0,35 mg/L) olmasına rağmen yüzeysel su, yeraltı suyuna kıyasla biraz daha yüksek SUVA₂₅₄ değerlerine sahiptir. Bu sonuç yüzeysel suyun yeraltı suyundan biraz daha yüksek aromatik karaktere sahip olduğunu göstermektedir.

Tablo 14. İVA ve doldurma sularında THM ve HAA oluşumu (pH: 7,5, TOK: 1 mg/L, temas süresi: 120 saat ve bakiye klor: 0,5 mg/L)

Çözelti	T (°C)	Dozlanan Cl ₂ (mg/L)	TTHM (µg/L)	DCAA (µg/L)	TCAA (µg/L)	THAA (µg/L)
İVA +Yüzeysel su	27	13	18	16	15	31
İVA +Yeraltı suyu	27	12	14	14	13	27

AOX değerleri, yüzeysel sularda 146 µg/L iken yeraltı suyunda 130 µg/L'dir. Tablo 15'de THM ve HAA'nin AOX katkısını ve bilinmeyen DYÜ miktarlarını göstermektedir. Yeraltı suyu doldurma suyu olarak kullanıldığında bilinmeyen DYÜ miktarları daha azdır. Ancak sadece bilinmeyen DYÜ miktarına bakarak, yeraltı suyunun daha iyi olduğunu söylemek doğru değildir. Yeraltı ve yüzeysel sularda DYÜ öncülleri farklı olduğundan, oluşan DYÜ türleri de farklı olacaktır. Bilinmeyen DYÜ türlerinin nicel olarak tespitinin önemli olmasına rağmen bu türlerin tespit edilmesi ve toksisite oranları da oldukça önemlidir.

Tablo 15. THM ve HAA'nin AOX katkısı ve bilinmeyen DYÜ miktarı

Çözelti	AOX (µg/L)	THM'den gelen klor miktarı (µg/L)	HAA'den gelen klor miktarı (µg/L)	Bilinmeyen DYÜ miktarı (µg/L)
İVA +Yüzeysel su	146	16	19	111
İVA +Yeraltı suyu	130	12	16	101

4.3.3 Sıcaklığın DYÜ oluşumuna etkisi

Havuz sıcaklığı; i) insan artıklarının salınma miktarını, ii) oluşan DYÜ'lerin uçuculuğunu ve iii) DYÜ oluşum hızını etkileyen önemli bir parametredir. Sıcaklık yüzücülerin terleme miktarını arttırdığı için, özellikle azot içeren insan vücut atıklarının miktarı arttırmaktadır. Bu testlerde TOK ve bakiye klor sabit tutularak, sadece sıcaklığın DYÜ oluşumuna etkisi araştırılmıştır. Tablo 16, sıcaklığın DYÜ oluşumuna etkisini göstermektedir. Genel olarak, THM, HAA ve AOX konsantrasyonları, artan sıcaklık ile artmıştır. Bunun nedeni sıcaklık arttıkça reaksiyon kinetiğinin artmasıdır. İVA çözeltisi için THM konsantrasyonları 27 °C'de 16 µg/L ve 40 °C'de 19 µg/L olarak bulunmuştur. İVA çözeltisi için HAA konsantrasyonları 27 °C'de 33 µg/L ve 40 °C'de 51 µg/L'dir. Sadece İVA çözeltisine benzer sonuçlar, doldurma suyu ile İVA karışımı çözeltileri için de gözlenmiştir. Sıcaklığın 27 °C'den 40 °C'ye artması ile yüzeysel su+İVA ve yeraltı su+İVA için THM konsantrasyonları sırasıyla %28 ve %18 artmıştır. HAA konsantrasyonları, 27 °C'den 40 °C'ye yükseldiğinde yüzeysel su+İVA ve yeraltı su+İVA için sırasıyla %34 ve %13 oranında artmıştır.

Tablo 16. Sıcaklığın DYÜ oluşumuna etkisi (pH: 7,5, TOK: 1 mg/L, temas süresi: 120 saat ve bakiye klor: 0,5 mg/L)

Tip	T (°C)	Dozlanan Cl ₂ (mg/L)	TTHM (µg/L)	DCAA (µg/L)	TCAA (µg/L)	THAA (µg/L)
İVA	27	14	16	19	14	33
	40	18	19	27	24	51
İVA +Yüzeysel su	27	13	18	16	15	31
	40	17	25	25	22	47
İVA +Yeraltı suyu	27	12	14	14	13	27
	40	15	17	18	13	31

Tablo 17, sıcaklığın bilinmeyen DYÜ konsantrasyonuna etkisini göstermektedir. Sadece İVA çözeltisi için sıcaklığın artması sonucunda bilinmeyen DYÜ konsantrasyonunda artış gözlenmemiştir. AOX miktarı artmasına rağmen bilinmeyen DYÜ konsantrasyonun değişmemesinin sebebi, İVA çözeltisinde THM ve HAA miktarının sıcaklıkla artmasıdır. Sıcaklığın 27 °C'den 40 °C'ye artması ile yüzeysel su+İVA ve yeraltı su+İVA için bilinmeyen DYÜ konsantrasyonları artmıştır.

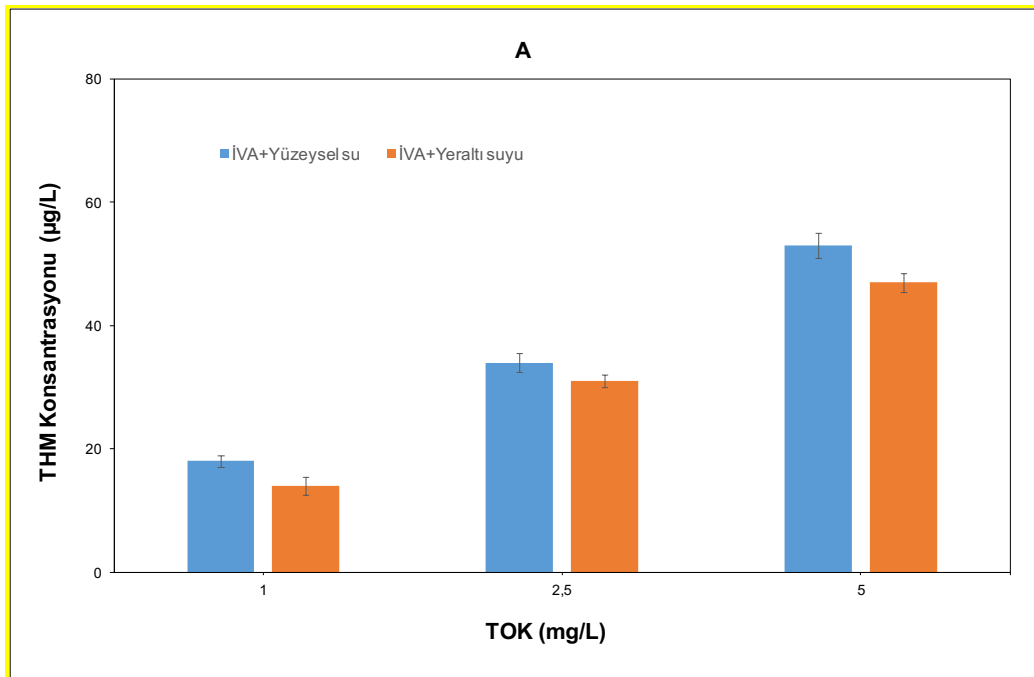
Tablo 17. THM ve HAA'nin AOX katkısı ve bilinmeyen DYÜ miktarı

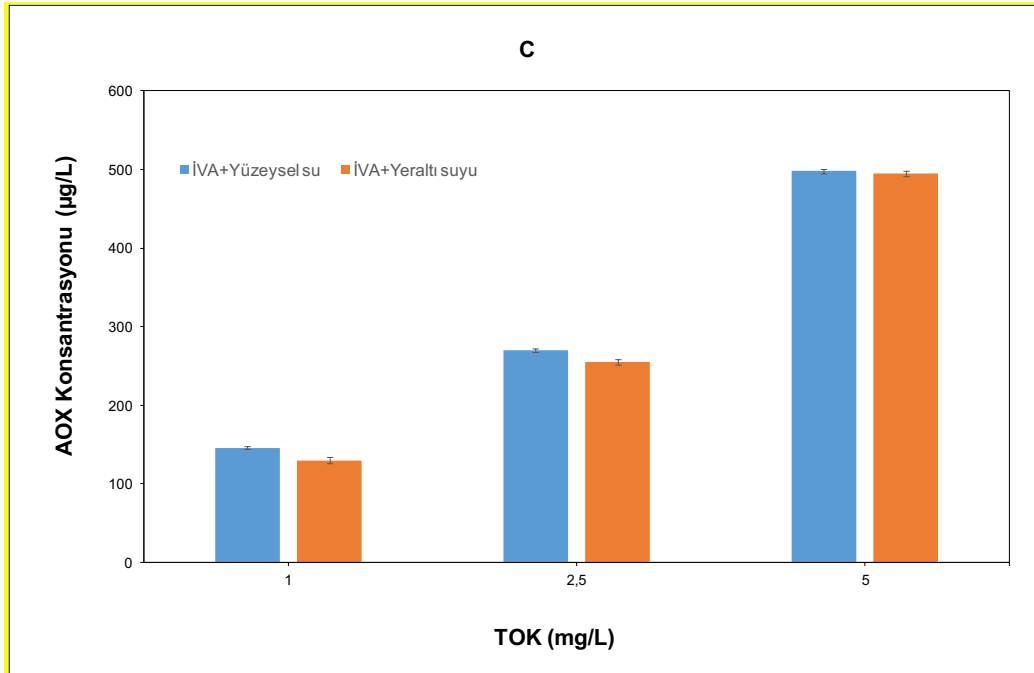
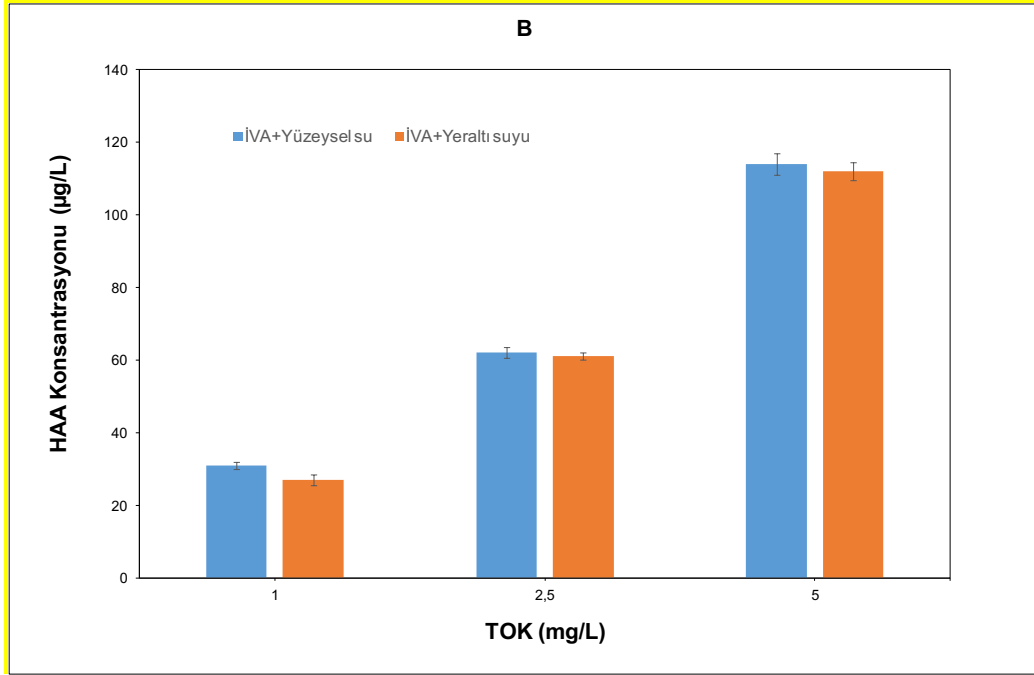
Çözelti	T (°C)	AOX (µg/L)	THM'in AOX katkısı (µg/L)	HAA'in AOX katkısı (µg/L)	Bilinmeyen DYÜ miktarı (µg/L)
İVA	27	124	14	20	90
	40	138	17	31	91
İVA +Yüzeysel su	27	146	16	19	111
	40	175	22	28	125
İVA +Yeraltı suyu	27	130	12	16	101
	40	155	15	18	122

4.3.4 Toplam organik karbonun DYÜ oluşumuna etkisi

Havuz suyunda yüzücüler tarafından salınan İVA miktarı sürekli olarak artmaktadır. İVA çözeltisi DYÜ öncüllerinin ana kaynağını oluştururlar. Yüzücü sayısı arttıkça salınan İVA miktarı artmıştır. Buna bağlı olarak TOK konsantrasyonları da zamanla artış gösterebilmektedir (Zwiener vd., 2007). Bu iş pakaetinde, yüzme havuzlarında yüzücü kaynaklı TOK düzeylerini temsil etmek için İVA kullanılmıştır. TOK konsantrasyonundaki artışın DYÜ oluşumuna etkileri Şekil 30'da verilmektedir. Beklendiği gibi, TOK konsantrasyonu arttıkça THM, HAA ve AOX oluşumu artmıştır. TOK konsantrasyonu arttıkça,

dozlanan klor konsantrasyonu artmaktadır. Hem öncül miktarı hemde klor miktarı arttığı için DYÜ miktarı da artmıştır. Yeraltı suyu ile hazırlanan doldurma suyu, yüzeysel suya göre daha az DYÜ oluşturmaktadır. İVA+Yüzeysel su ve İVA+Yeraltı suyu için THM/TOK oranları sırasıyla 0,17 $\mu\text{mol}/\text{mg}$ ve 0,1 $\mu\text{mol}/\text{mg}$ 'dir. Kanan (2011), İVA'nın klorlanması sırasında daha yüksek DYÜ oluşumunu ($\text{THM}/\text{TOK}=0,25 \mu\text{mol mg}^{-1}$) rapor etmiştir. Bunun sebebi, Kanan (2011) çalışmasında daha yüksek klor/TOK oranı ($50 \text{ mg Cl}_2/\text{mg TOK}$) kullanılmasıdır. Klor/TOK oranına göz önüne alınmaksızın, İVA klorlandığında THM'den daha yüksek HAA oluşumu, buna karşın doldurma suyu klorlandığında ise bunun tersine bir trend olduğu tespit edilmiştir.





Şekil 30. Doldurma suyunun ve TOK'un THM (a) HAA (b) ve AOX (c) oluşumuna etkisi

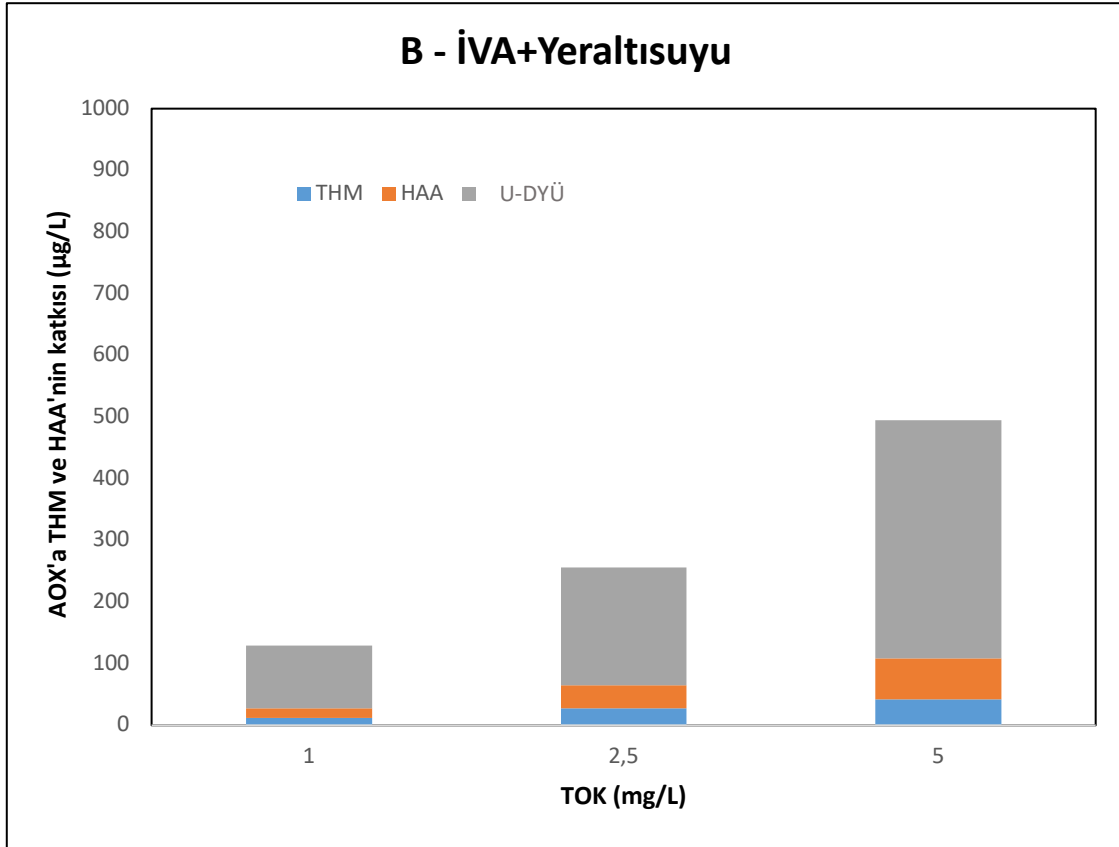
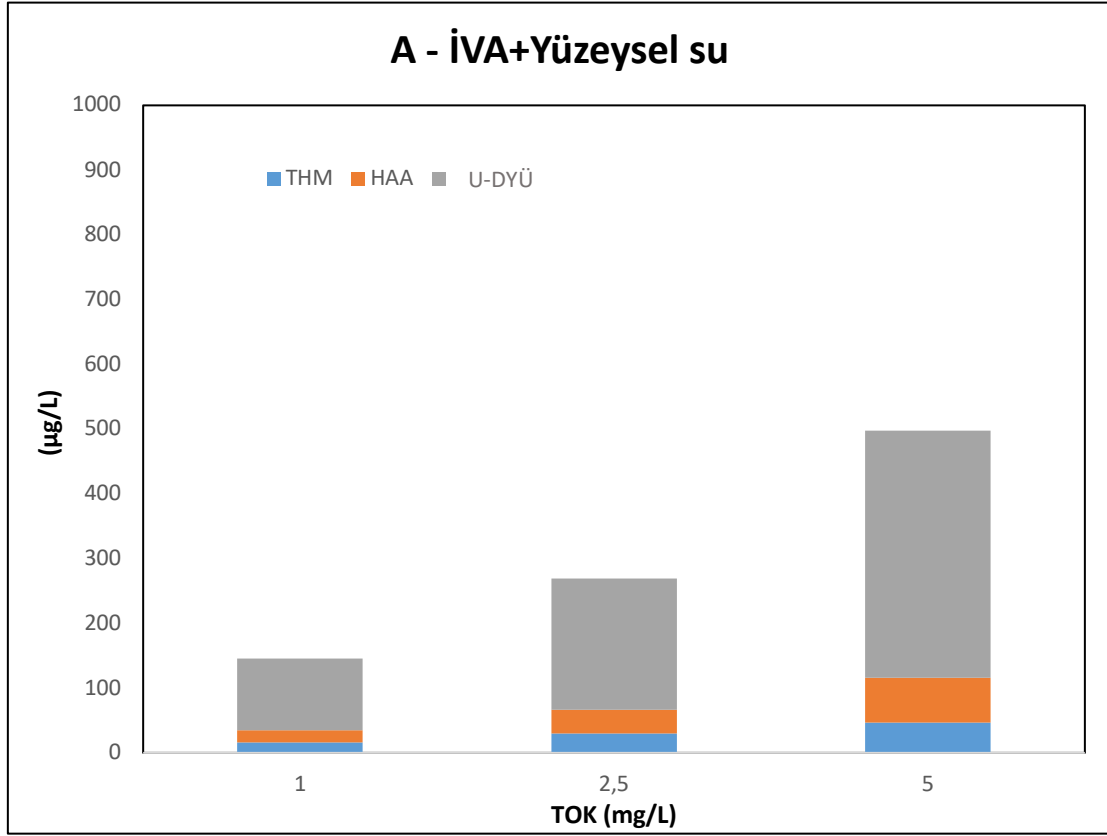
DYÜ konsantrasyonlarındaki artış, TOK konsantrasyonlarındaki artışı ile doğru orantılı değildir (Tablo 18). Bunun nedeni, her bir TOK değeri için İVA ve doldurma suyu oranlarının farklı olmasıdır. TOK 1 mg/L için %35 doldurma suyu ve %65 İVA, 2,5 mg/L için %14 doldurma suyu ve %86 İVA, 5 mg/L için %7 doldurma suyu ve %93 İVA olduğu için DYÜ oluşum oranları farklıdır. İVA çözeltisi, doldurma suyuna göre daha yüksek klor reaktivitesine sahip olduğu için, 0,5 mg/L bakiye klor için klor/TOK oranı genel olarak artmıştır (Tablo 18).

Ancak klor/TOK dozundaki artışa rağmen THM, HAA oluşum oranları azalmıştır. Bunun nedeni, İVA bileşenlerinin fraksiyonu arttıkça THM, HAA dışındaki yan ürünlerin oluşum reaktivitesinin artması olabilir. Miligram karbon başına THM ve HAA Tablo 18'de verilmiştir. Her iki model havuz suyunda TOK artarken karbon başına THM ve HAA oluşumunda azalma gözlenmektedir.

Tablo 18. Farklı TOK konsantrasyonlarında THM ve HAA oluşumu

Tip	TOK mg/L	Dozlanan CL ₂ (mg/L)	CL ₂ /TOK	THM oluşumu µg/mg-C	HAA oluşumu µg/mg-C
İVA-Yüzeysel su	1	13	13	18	31
	2,5	31	12	14	25
	5	75	15	11	23
İVA-Yeraltı suyu	1	12	12	14	27
	2,5	30	12	12	25
	5	75	15	9	22

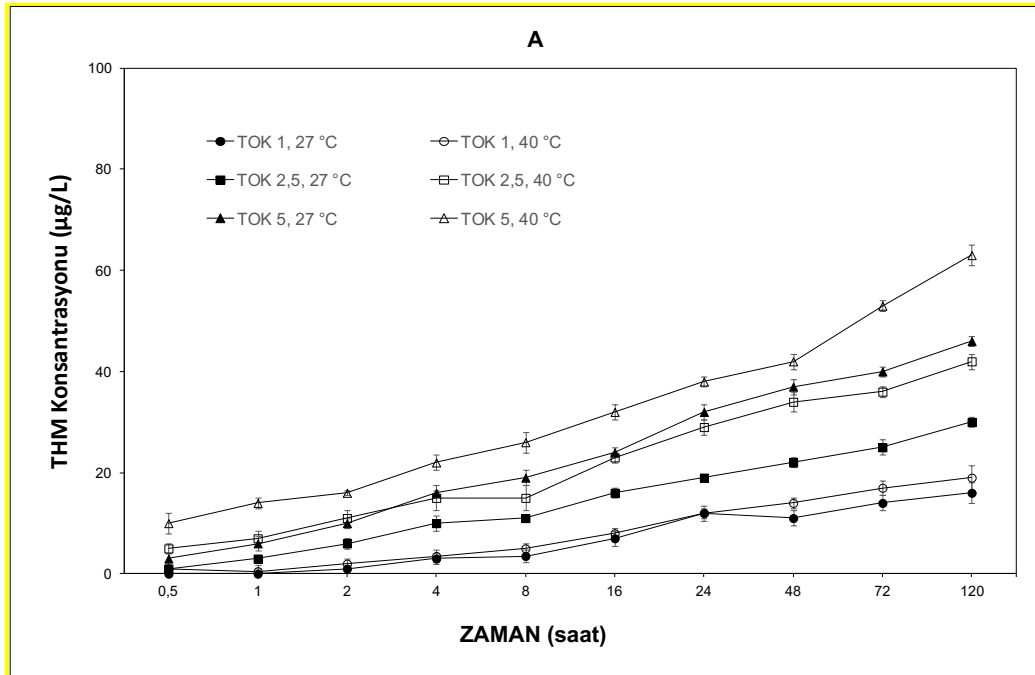
Şekil 31, TOK konsantrasyonun bilinmeyen DYÜ (U-DYÜ) konsantrasyonuna etkisini göstermektedir. Her iki model su için TOK konsantrasyonunun artması sonucu bilinmeyen DYÜ konsantrasyonunda artış gözlenmiştir. CL₂/TOK dozundaki artışa rağmen THM, HAA oluşum oranlarındaki azaldığı Tablo 18'de belirtilmiştir. Tüm TOK değerlerinde, yeraltı suyunda oluşan bilinmeyen DYÜ konsantrasyonları yerüstü suyuna göre daha düşüktür.

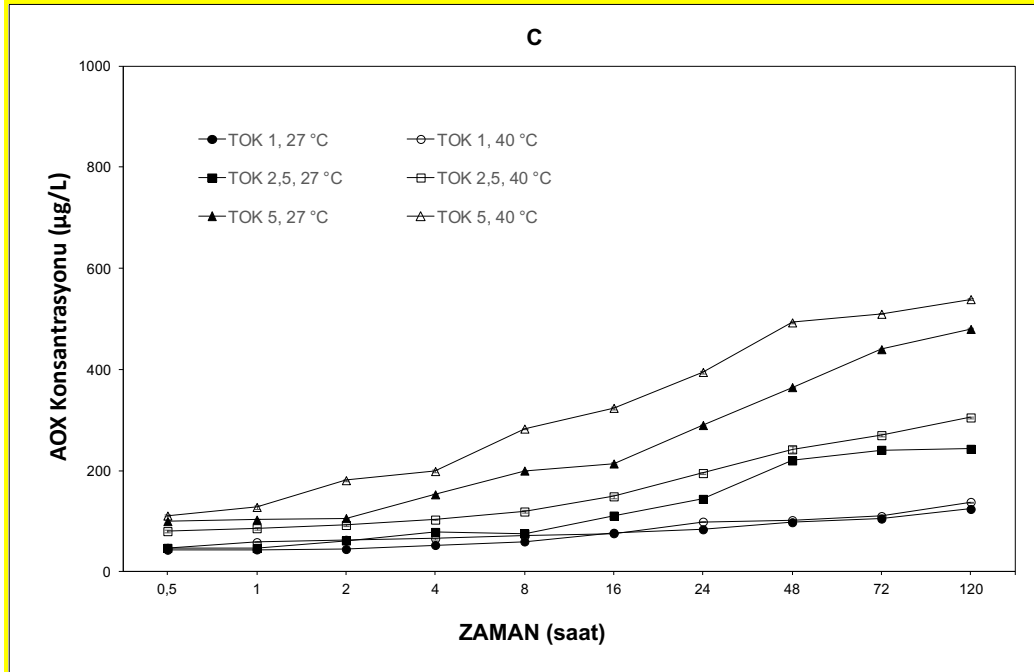
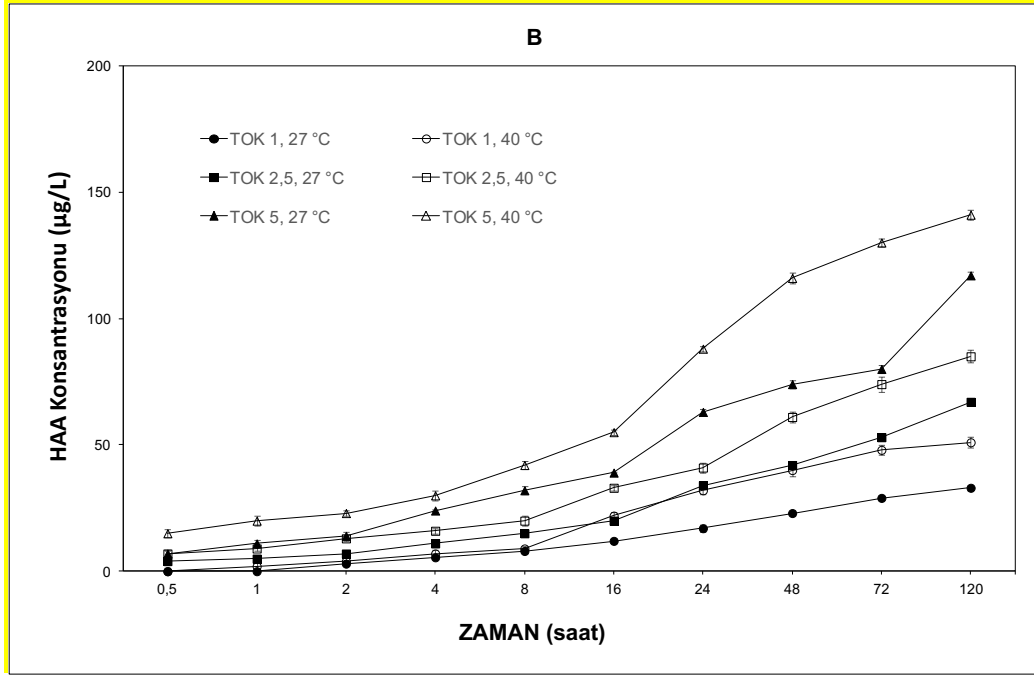


Şekil 31. Doldurma suyunun ve TOK'un bilinmeyen DYÜ oluşumu üzerine etkisi

4.3.5 Temas süresinin DYÜ oluşuma etkisi

DYÜ oluşum kinetik testleri ilk olarak sadece İVA çözeltisi için 3 farklı TOK değerinde (1, 2,5 ve 5 mg/L) 2 farklı sıcaklıkta yapılmıştır. Şekil 32, THM, HAA ve AOX için kinetik sonuçları göstermektedir. Temas süresi arttıkça DYÜ oluşumu artmıştır. 27 °C ve 40 °C benzer trendler elde edilmiştir. 5 günlük sonuçlara bakıldığında İlk 8 saatte THM ve AOX'un yaklaşık %50'sinin oluştuğu gözlenmiştir. Bu sonuçlar literatür ile uyumludur. HAA oluşum kinetiği biraz daha yavaş gerçekleşmiştir.

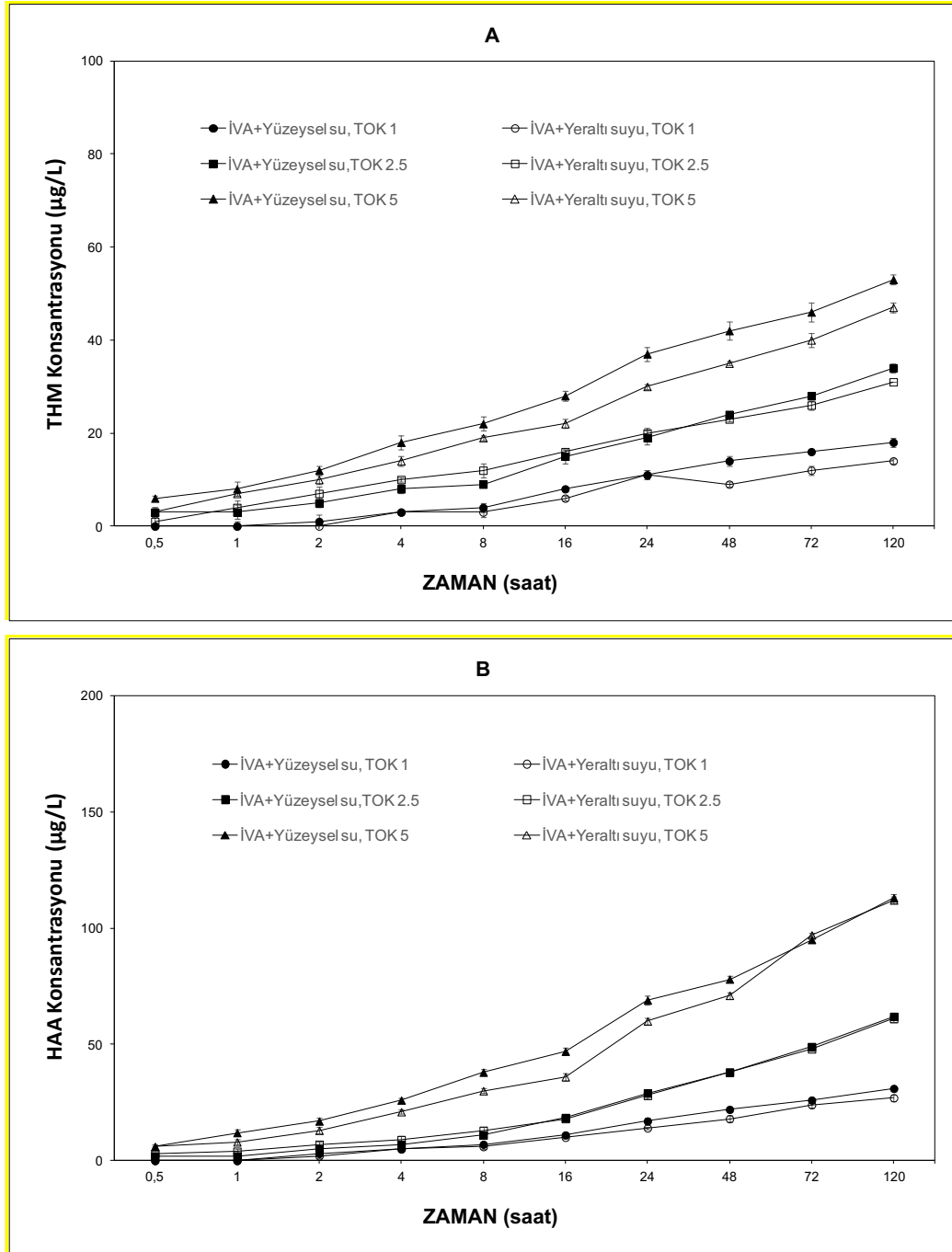


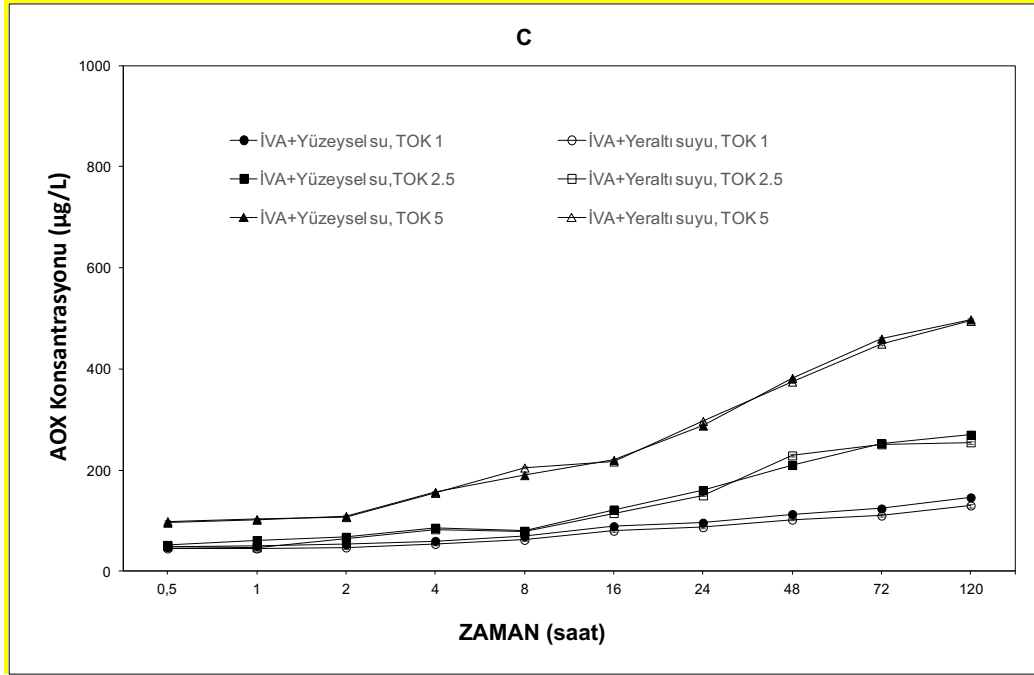


Şekil 32. İVA çözeltisinde temas süresinin DYÜ oluşumu üzerine etkisi

Sekil 33'de iki farklı doldurma suyu için THM, HAA ve AOX kinetik test sonuçlarını göstermektedir. İVA çözeltisine benzer şekilde, ilk 8 saatte THM'lerin yaklaşık %50'si oluşmaktadır. Kanan (2010) tarafından sentetik olarak hazırlanan model havuz suyu çalışmasında 5 günlük testlerin ilk 4 saatinde %53-68 oranında THM oluşumu rapor edilmiştir. Havuz işletiminde dikkat edilmesi gereken nokta, THM'ler uçucu bileşikler olduklarından, havadaki THM oranı da zamanla artacaktır. TOK değeri arttıkça THM oluşumu

artmıştır. Model havuz suyu çözeltileri için ilk sekiz saatte HAA'nin yaklaşık %30'u oluşmuştur. HAA oluşumu THM oluşum oranına kıyasla daha yavaştır. 5 günlük sonuçlara bakıldığında İVA'nin HAA oluşum potansiyeli THM'den daha fazladır. Bu sonuç su devri sırasında HAA öncüllerinin arıtma prosesi ile giderilmesi için iyi bir durumdur. HAA uçuculuğu az olduğu için havuz suyunda birikmektedir.





Şekil 33. Doldurma suyunda temas süresinin DYÜ oluşumuna etkisi (sıcaklık: 27 °C)

4.4 İş Paketi No.4: DYÜ oluşumunun kontrolü

Kaynak suyunun kalitesi, dezenfektanın tipi ve dozu, yüzücülerden gelen yük, pH, serbest klor miktarı yüzme havuzlarında DYÜ'lerin türü ve miktarı üzerindeki ana etkenlerdir. Bu iş paketinde sadece bakiye klor ve pH parametreleri bazında DYÜ oluşumu kontrolü çalışmaları yapılmıştır. Bu parametrelerin seçilmesinin sebebi, bu iki parametrede değişiklik yapılması diğer parametrelere göre daha kolaydır. Parametrelerin DYÜ oluşumuna etkisini belirlemek için deneyler sabit TOK konsantrasyonunda yapılmıştır. Klor, suda organik madde ile tepkimeye girerek, dezenfeksiyon yan ürünleri (DYÜ) olarak bilinen çok çeşitli halojenlenmiş ve halojen olmayan yan ürünlerin oluşumuyla sonuçlanır (Rook, 1976; Richardson vd., 2007). İçme suyunda düzenlenmiş THM ve HAA oluşumunu etkileyen faktörleri araştırmak için yoğun çalışmalar yapılmış olmakla birlikte, yüzme havuzu işletim parametrelerinin DYÜ'lerin yüzme havuzlarında oluşumu ve türlerine etkileri sistematik olarak araştırılmamıştır. Bu iş paketinde amaç, DYÜ oluşumu ve türleşmesinde bakiye klor konsantrasyonu ve pH'ın etkilerinin araştırılmasıdır. Yüzme havuzu işletme parametrelerinin DYÜ oluşumu ve türleşmesi üzerindeki etkisinin anlaşılması, yüzücülerin ve yüzme havuzundaki görevlilerinin DYÜ'lere maruz kalmasını azaltacak yaklaşımların geliştirilmesi için önemlidir.

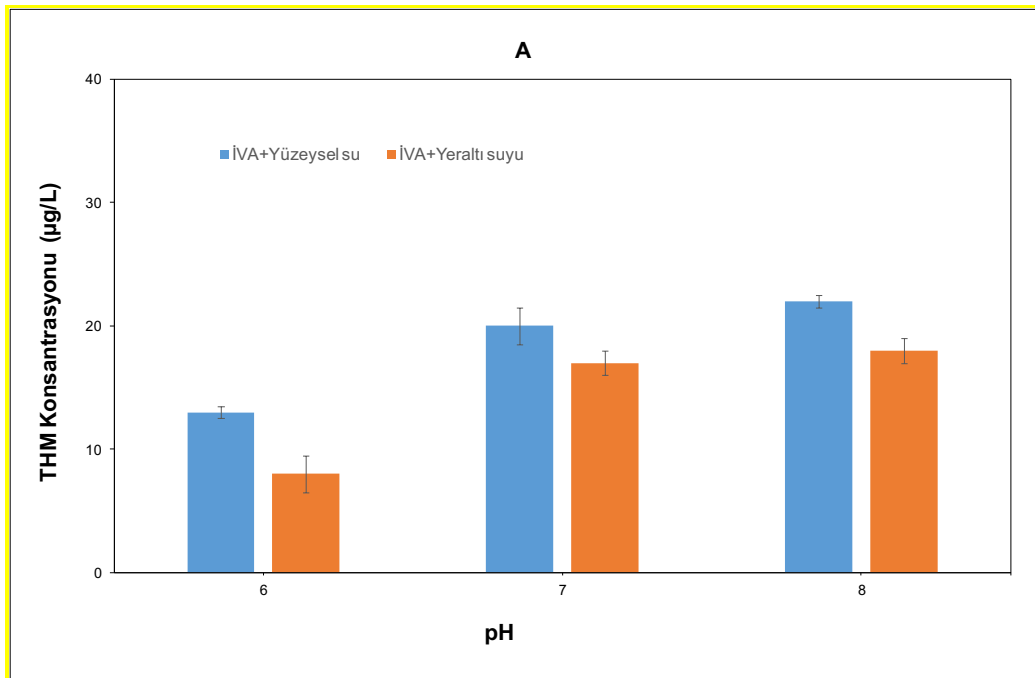
4.4.1 pH'nın DYÜ oluşumuna etkisi

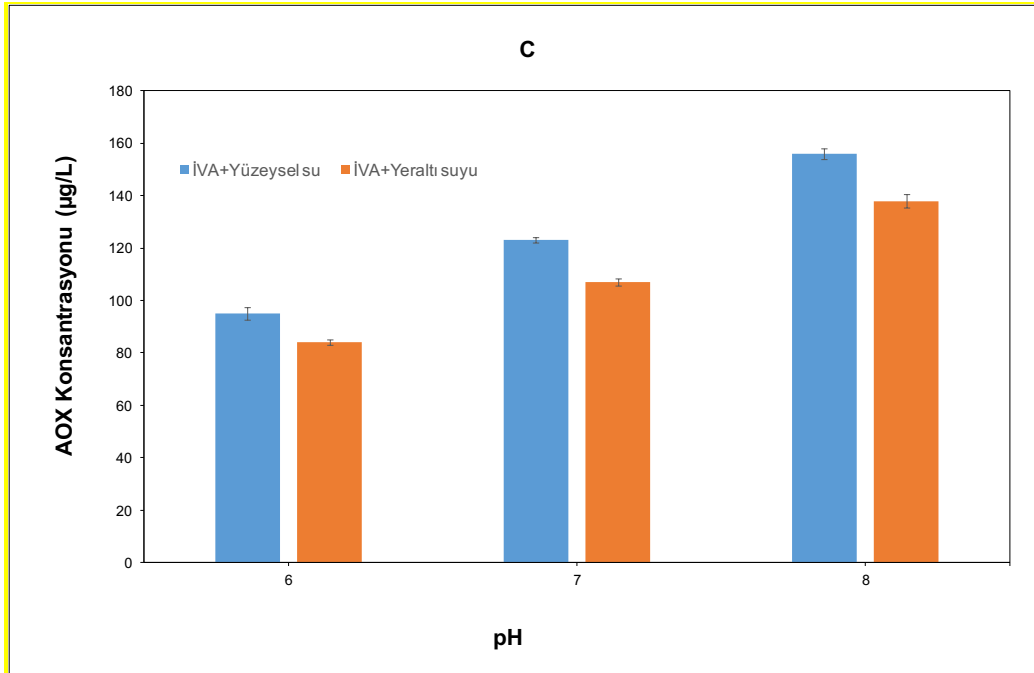
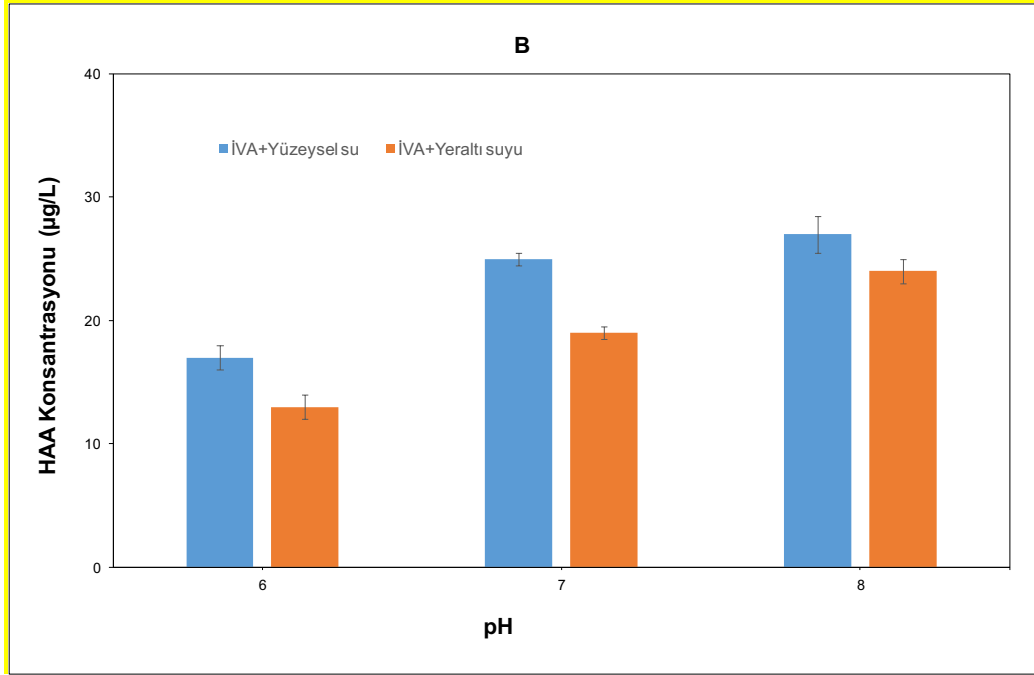
Havuz suyunun pH'si yönetmeliklerde belirtilen sınır değerler dahilinde sürekli olarak ayarlanmaktadır. Buna ek olarak, pH suyun yüzücüler için uygun olmasını ve yüzme havuzu yapılarının ve boruların hasar görmemesi açısından belli değerler arasında tutulmalıdır. Bazı yüzme havuzu yönetmelikleri pH değerleri 6,5 ile 7,2 arasında iken, bazı çalışmalarda pH değerlerinin 7,2 ile 7,8 arasında olması gerektiği rapor edilmektedir (Zwiener vd., 2007). Ülkemizdeki yönetmelikte ise yüzme havuz sularının pH değeri 6,5-7,8 aralığında olması gerekmektedir.

Klorun etkinliği, hipokloröz asit (HOCl) ile hipoklorit iyonu (OCl⁻) arasındaki orana bağlı olarak değişmektedir. Bu oran pH ve sıcaklığa bağlıdır. 25 °C'de ve pH 7,54'de her iki tür de eşit oranda bulunur. Ancak HOCl konsantrasyonu 25 °C, pH=7,8'de eklenen klorun %35,3'üne ve 25 °C, pH=8,2'de ise eklenen klorun %17,8'dir. HOCl'nin dezenfeksiyon etkinliği OCl⁻'den daha yüksektir. Bu nedenle etkin dezenfeksiyon sağlamak için havuz suyu pH'sının yakından izlenmesi ve kontrol edilmesi önemlidir (White, 1992). THM, HAA ve AOX oluşumu üç farklı pH değerinde (6, 7 ve 8) incelenmiştir. Sonuçlar, pH arttıkça DYÜ

oluşumunun arttığını göstermektedir (Şekil 34). Literatürde aynı İVA çözeltisi kullanılarak yapılan çalışmada benzer trendler gözlenmiştir (Kanan, 2010). İçme suyu literatüründe THM oluşumunun pH artışı ile arttığı ve HAA oluşumunun ise azaldığı rapor edilmiştir (Hua ve Reckhow, 2007). Peters vd. (1980) ve Reckhow vd. (1990) organik maddelerin yüksek pH değerlerinde klorlandığı zaman THM öncülü trihalometil ara maddeleri oluşturabileceğini rapor etmiştir. İçme suyunda pH arttıkça HAA konsantrasyonu azalmasına rağmen havuz suyunda pH arttıkça artmıştır. Bunun nedeni İVA bileşenlerden biri olan albuminin hidrolizi ve bunun klor ile reaksiyona girmesi ile ilişkilendirilebilir. Albumin hidrolizi pH artmasıyla birlikte artar ve HAA'ları oluşturan daha fazla öncül maddeleri serbest bırakır (Kanan, 2010). Farklı İVA çözeltisi ile yapılan başka bir çalışmada ise pH arttıkça THM oluşumu artarken HAA konsantrasyonu değişmemiştir (Hansen vd., 2012).

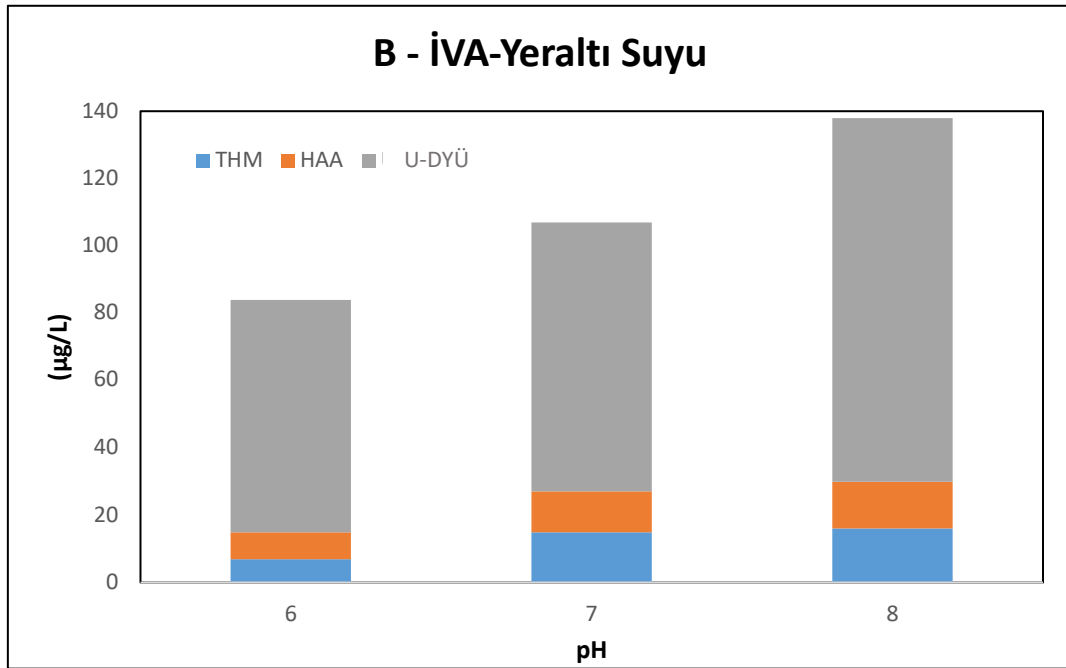
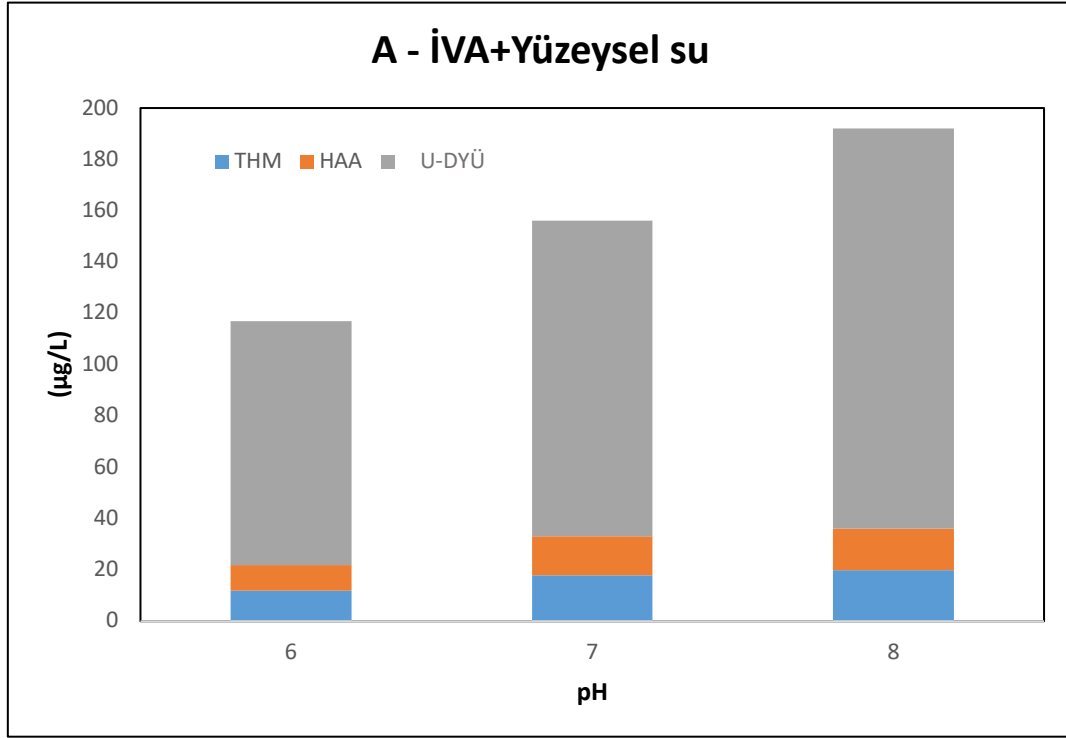
Her üç pH değeri için de THM, HAA and AOX oluşumu yüzeysel su için yeraltı suyuna göre daha yüksek bulunmuştur. Bunun sebebi HOCl'in düşük pH'larda daha etkin olması ile açıklanmıştır. Dolayısıyla, yüzme havuzlarını nötr pH'larda veya nötr koşulların biraz altında işletmek DYÜ'lerin kontrolü için bir avantajdır.





Şekil 34.Çözelti pH'sının DYÜ oluşumu üzerine etkisi

Şekil 35, pH'nın bilinmeyen DYÜ konsantrasyonuna etkisini göstermektedir. Her iki doldurma suyu için pH artışı ile bilinmeyen DYÜ konsantrasyonunda artış gözlenmiştir. Yüzeysel su için pH 7'de bilinmen DYÜ konsnatrasyonu 123 µg/L iken pH 8'de bu değer 156 µg/L'dir. Bilinmeyen DYÜ konsantrasyonu açısından da değerlendirildiği zaman yüzme havuzlarının nötr pH'larda çalıştırılması daha uygundur. Tüm pH değerleri için, yeraltı suyunda oluşan bilinmeyen DYÜ konsantrasyonları yerüstü suyuna göre daha düşüktür.



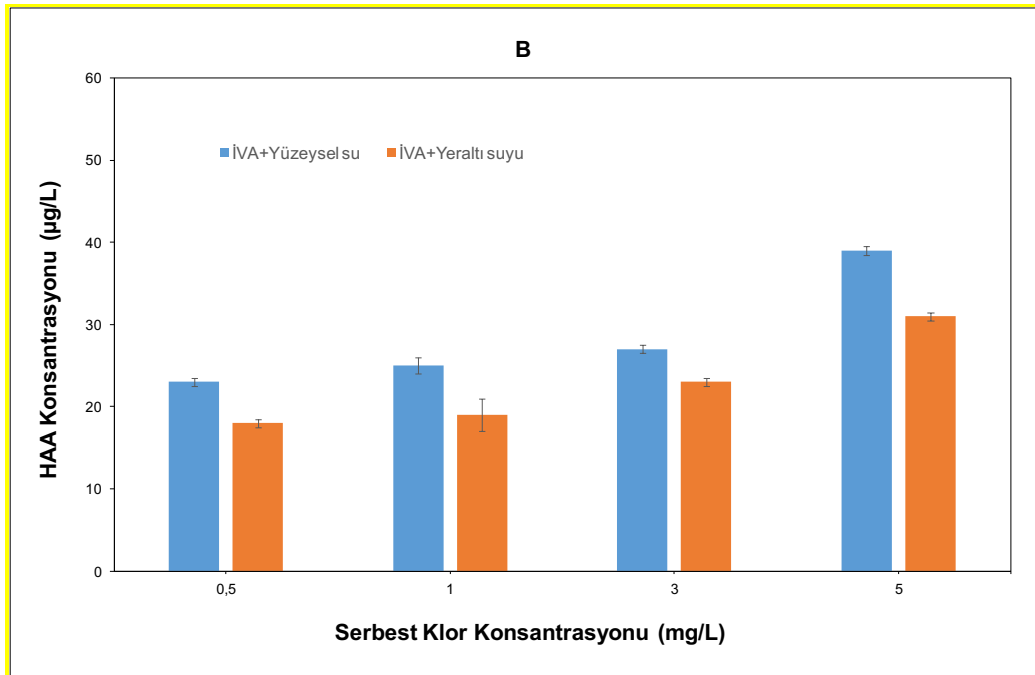
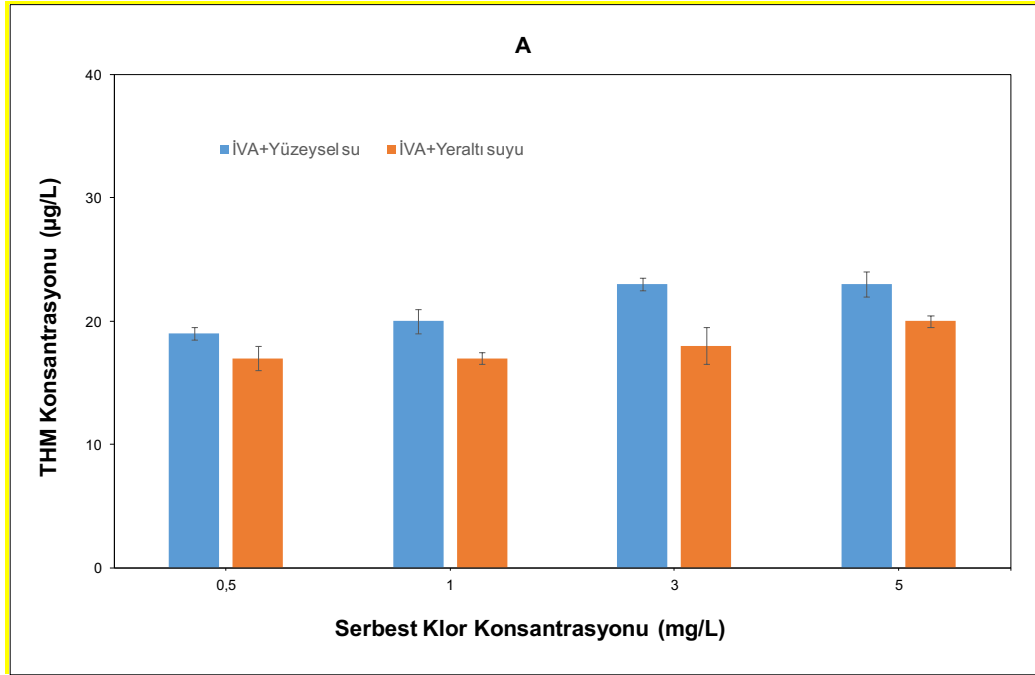
Şekil 35. Çözelti pH'sının bilinmeyen DYÜ oluşumu üzerine etkisi

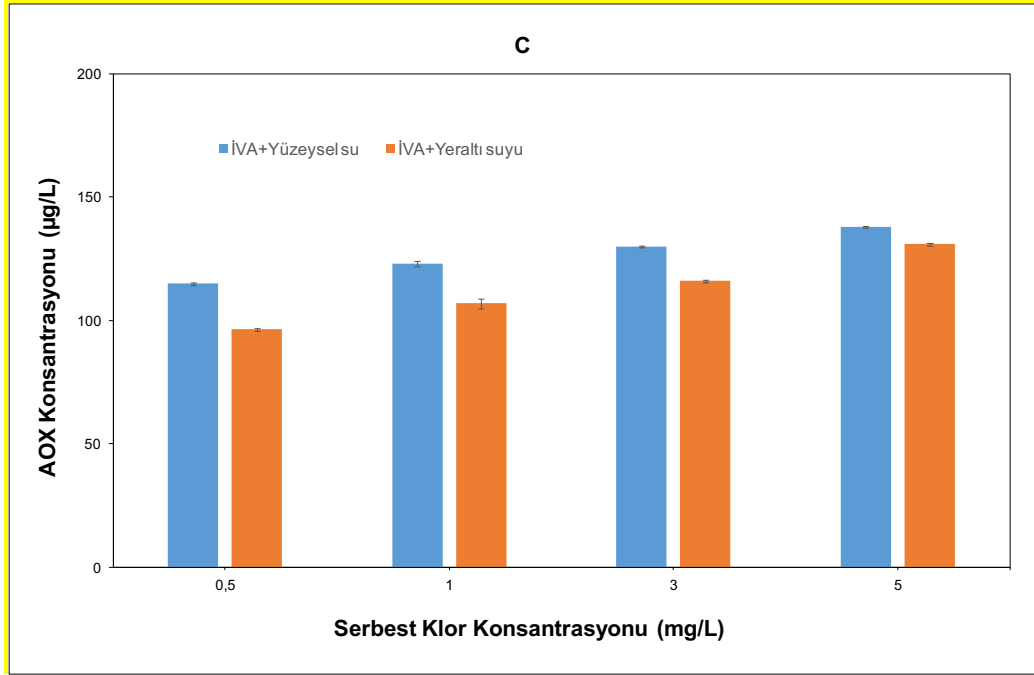
4.4.2 Bakiye klorun DYÜ oluşumuna etkisi

Bulaşıcı hastalıkların önlenmesi için yüzme havuzlarında dezenfeksiyon oldukça önemlidir (Geldreich, 1989; HaitiLibre, 2010). Havuzların dezenfeksiyonunda yaygın olarak klor kullanılır. Klorun yaygın kullanılmasının sebepleri; ucuz olması, yüksek oksidasyon potansiyeline sahip olması ve mikrobiyal kirlenmeye karşı bakiye bırakmasıdır. Halk sağlığı için yüzme havuzlarında sürekli olarak bakiye klor kalıntı olması istenmektedir. Yüzme havuzlarında gerekli olan bakiye dezenfektan seviyeleri 0,3 mg/L'den 5 mg/L'ye kadar değişen oranlardadır (Zwiener vd., 2007). Dünya Sağlık Örgütü iyi bir sirkülasyon ve seyreltme koşuluyla havuzlardaki serbest klor konsantrasyonunun 1 mg/L olmasını tavsiye etmektedir. Ülkemizde ise 06/03/2011 tarihinde yürürlüğe giren "Yüzme Havuzlarının Tabi Olacağı Sağlık Esasları Hakkında Yönetmelik" te yer alan Ek-1'e göre kapalı yüzme havuzlarında olması gereken serbest klor konsantrasyonunun 0,5 ila 1,5 mg/L arasında olması gerekmektedir. Bakiye klor standartlarına uyum ile havuzlarda mikrobiyal açıdan kalite sağlanmaktadır. Ancak dezenfeksiyon sürecinde havuz suyunda bulunan DOM, inorganik maddeler (Br^- , I^- , NO_2^- gibi) ve insan vücut artıkları (İVA; ter ve idrar bileşenleri, deri parçaları, saç, mikroorganizmalar, kozmetikler ve diğer insanla ilgili ürünler) ile klor gibi dezenfektanlar reaksiyona girerek mutajenik ve karsinojenik DYÜ'leri oluşturmaktadır (Weisel vd. , 2009).

Yüzme havuzlarında bakiye klorun DYÜ oluşumu üzerindeki etkisini araştırmak için, dört bakiye klor değeri test edilmiştir: 0,5, 1, 3 ve 5 mg/L. Şekil 36'da gösterildiği gibi bakiye klor konsantrasyonu arttıkça DYÜ oluşumu artmıştır. Literatürde farklı İVA çözeltileri için yapılan çalışmada bakiye klor konsantrasyonu arttıkça DYÜ oluşumunun arttığı rapor edilmiştir (Kanan, 2010; Kanan ve Karanfil, 2011; Hansen vd., 2012). Bakiye klor 0,5 mg/L'den 5 mg/L arttığında, THM konsantrasyonu yüzeysel ve yeraltı suyu için sırasıyla %21 ve %18 oranında artmıştır. Bakiye klor konsantrasyonunun HAA oluşumu üzerindeki etkisi, THM ile karşılaştırıldığında daha fazladır. Bakiye klor 0,5 mg/L'den 5 mg/L arttığında, HAA konsantrasyonu yüzeysel ve yeraltı suyu için sırasıyla %69 ve %72 oranında artmıştır. Bakiye klor konsantrasyonunun THM ve HAA oluşumunda etkisinin farklı olmasının temel nedeni bu DYÜ'lerin öncüllerinin farklı klor reaktiflerine sahip olmasıdır. Klor ihtiyacı ve THM oluşumu arasında lineer bir ilişki olduğu literatürde belirtilmiştir (Boccelli vd. 2003). Ancak klor ihtiyacı karşılandıktan sonra bakiye klor seviyeleri ile kloroform oluşumu arasında zayıf bir korelasyon olduğu rapor edilmiştir (Garcia-Villanova vd., 1997). Bakiye klor konsantrasyonunun HAA oluşumu üzerine etkisi THM'lerden oldukça yüksektir. Bu trend, klorun İVA çözeltilisindeki albumin ile klor reaktivitesinden kaynaklanabilir. Klor dozu arttıkça

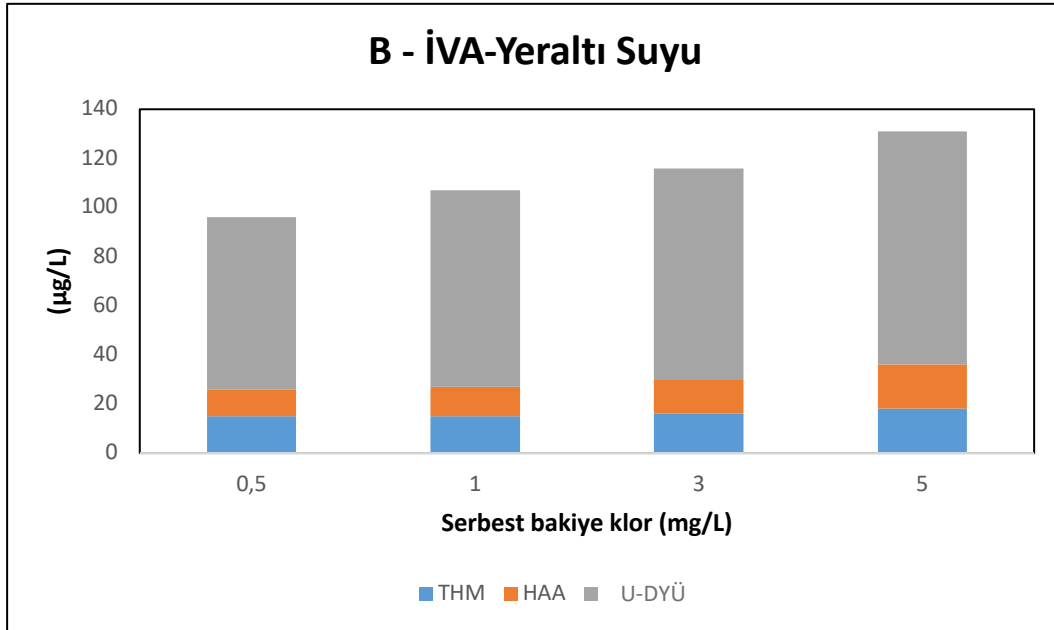
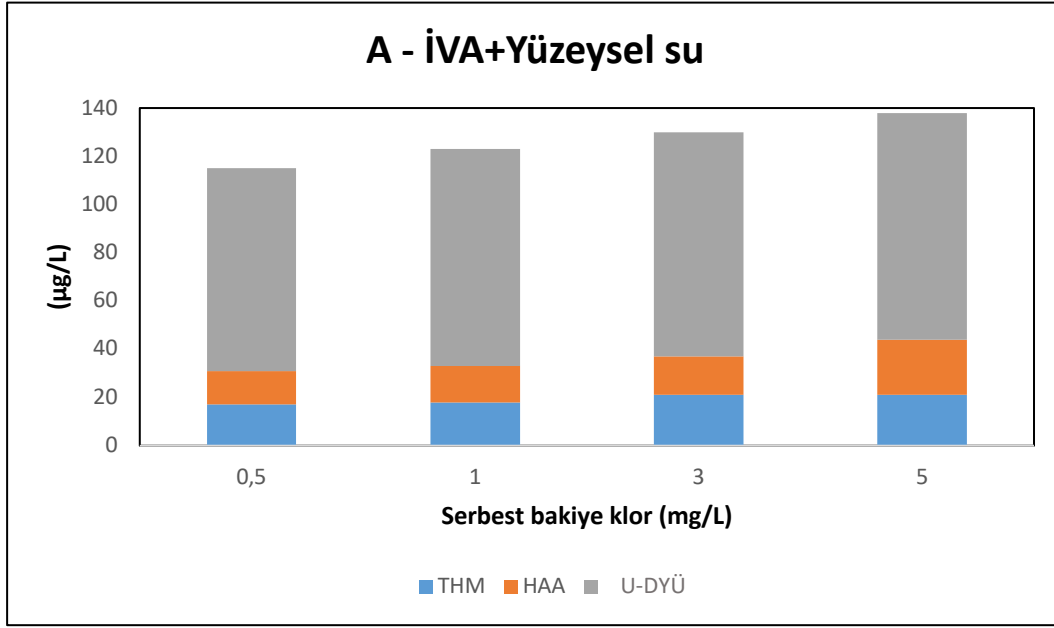
daha yüksek bir albümin hidrolizi oluşmaktadır. Önceki bölümlerde bahsedildiği gibi İVA çözeltisinin HAA oluşumu THM göre daha fazladır. Yüzeysel suda THM ve HAA oluşumu yeraltı suyundan daha yüksektir. Her iki doldurma suyu aynı TOK değerine sahip olmasına rağmen yüzeysel sudaki yüksek DYÜ oluşumunun nedeni suyun aromatik yapısıyla ilişkilendirilmektedir.





Şekil 36. Bakiye klor konstrasyonunun DYÜ oluşumu üzerine etkisi

Şekil 37, bakiye klor konstrasyonun bilinmeyen DYÜ konstrasyonuna etkisini göstermektedir. Her iki doldurma suyu için en düşük bilinmeyen DYÜ konstrasyonu 0,5 mg/L bakiye klor konstrasyonu için gözlenmiştir. Bakiye klor konstrasyonun 0,5 mg/L'den 5 mg/L'ye artması sonucu bilinmeyen DYÜ konstrasyonunda artış gözlenmiştir. Ancak artış oranı düşüktür. AOX artışının daha fazla olmasına rağmen, bilinmeyen DYÜ oranında artışın az olmasının nedeni HAA oluşumundaki artışın yüksek olmasıdır. Tüm test edilen bakiye klor değerleri için, yeraltı suyunda oluşan bilinmeyen DYÜ konstrasyonları yüzeysel suya göre daha düşüktür.



Şekil 37. Bakiye klorun bilinmeyen DYÜ oluşumu üzerine etkisi

4.5 GC-MS analiz sonuçları

4.5.1 İş Paketi No.2 kapsamındaki GC-MS analiz sonuçları

Raporun kısım 4.2'de detayları verilen ölçülen ve hesaplanan AOX değerleri arasındaki fark ölçmediğimiz/ölçülemeyen/bilinmeyen klorlu yan ürünlerden ileri gelmektedir. Bu bağlamda projde taahhüt edilen çalışmalardan birisi de AOX'daki bu farkın hangi yan ürünlerden kaynaklandığını GC-MS taramaları ile tespit edebilmektir. Bu kapsamda havuzlardan aylık olarak alınan numuneler TÜBİTAK MAM Çevre ve Temiz Üretim Enstitüsü'ne GC-MS taramaları için gönderilmiştir. İlgili enstitüden gelen raporlar değerlendirilerek sonuç raporunun bu kısmında GC-MS sonuçları aşağıda sunulmuştur (Tablo 20).

Taramalar Agilent marka GC-MS (Agilent 5975C MSD) cihazına bağlı olan OI Analytical Purge&Trap (Model 4660) analiz sistemi ile ISO 15680 analiz metoduna uygun olarak analiz edilmiştir. Analizlerde Bromofluorobenzene iç standart olarak kullanılmış olup, iç standardın varlığı ile analiz doğruluğu takip edilmiştir.

Purge&Trap sistemi 25 mL su ile analizleri yapmış olup, purging gaz olarak yüksek saflıkta helyum kullanmıştır ve 11 dakika süren purging sonrasında trap üzerinde adsorbe olan uçucular yüksek sıcaklık (200 °C) uygulanarak gaz kromatografi cihazına gönderilmiştir. Tablo 19'da verilen GC fırın programı kullanılarak toplam analiz süresi 32,714 dk olarak analiz edilmiştir.

Tablo 19. Kullanılan GC fırın programı

Rampa (°C/dk)	Başlangıç sıcaklığı (°C)	Son sıcaklık (°C)	Bekleme süresi (dk)
	40		5
7		220	2

DB 5 MS GC kapiler kolon kullanılmıştır (60 m x 0,25 mm ID, 0,25 µm).

TÜBİTAK MAM tarafından GC-MS taramaları yapılan tüm SDÜ ve Tahsin Bilginer havuzu numunelerinde kloroform tespit edilmiştir. Kloroform dışında numunelerin çoğunda DCBM, DCAN, TCAA vb, gibi projede de GC-ECD ile belirlediğimiz DYÜ'ler tespit edilmiştir. Projenin başarı ölçütlerinden birisi de proje kapsamında ölçülen DYÜ'lerin dışında AOX'u oluşturan diğer DYÜ ve/veya klorlu yan ürünlerin belirlenmesidir. Bu kapsamda her iki havuzdan alınan aylık numunelerde yapılan GC-MS taramalarında DYÜ'ler dışında tespit edilen bileşikler Tablo 20'de özetlenmiştir. Tespit edilen bileşiklerin kaynağının neler olabileceği ile ilgili

literatürden araştırma yapılmıştır. Elde edilen veriler tabloya işlenmiştir. Yapılan tarama ile elde edilen bileşiklerin klor içerenleri dikkate alınmıştır. Bu bağlamda her iki havuzda da 11 adet klorlu bileşik tespit edilmiştir. Proje kapsamında ölçümü yapılmayan bu tür bileşikler AOX'a katkıda bulunmaktadır. Sonuç olarak DYÜ'lerden kaynaklı teorik olarak hesaplanan AOX ile ölçülen AOX arasındaki farkı oluşturan ölçmediğimiz/ölçülemeyen/bilinmeyen klorlu yan ürünlerin büyük bir kısmı Tablo 20'de yer alan klorlu bileşikler olabilir. Tablodan da görüleceği üzere GC-MS ile tespit edilen kaynakları bilinen bileşiklerin birçoğu klorlama ile oluşan yan ürünlerdir veya oluşan yan ürünlerin türevleridir. Bu kısımdaki esas husus klorlu bileşiklerin neler olabileceğine dair bir ön tahminde bulunulmasıdır. GC-MS taraması sonucunda elde edilen bileşikler bir standart ile karşılaştırılmadan kesin olarak tanımlanamayacağı unutulmamalıdır. Burada sunulan sonuçlar diğer araştırmalara yol gösterici bir nitelik taşımaktadır. Bu bileşiklerin dışında GC-MS ile tespit edilememiş olan klorlu bileşiklerin de söz konusu olabileceği dikkate alınmalıdır. Çünkü TÜBİTAK MAM tarafından edindiğimiz bilgi kapsamında GC-MS ile yapılan taramada çok küçük konsantrasyonlara (<10 ppt seviyesi) sahip bileşiklerin tespiti oldukça zordur.

4.5.2 İş Paketi No.3 ve İş Paketi No.4 kapsamındaki GC-MS analiz sonuçları

Projede yeralan İş Paketi No.3 ve İş Paketi No.4 kapsamında bilinmeyen klorlu yan ürünlerin tespitine yönelik çalışmalar için GC-MS taramaları yapılmıştır. Bu kapsamda laboratuvarında hazırlanan model havuz suyu numuneleri TÜBİTAK MAM Çevre ve Temiz Üretim Enstitüsü'ne GC-MS taramaları için gönderilmiştir.

İzleme çalışmalarında da olduğu gibi GC-MS taramalarında tüm numunelerde kloroform tespit edilmiştir. Kloroform dışında numunelerin bazılarında DCBM, DCAA, TCAA vb. gibi projede de ölçtüğümüz DYÜ'ler tespit edilmiştir. GC-MS taramalarında DYÜ'ler dışında tespit edilen bileşikler şu şekildedir; 1) Dichloromethane, 2) 1-Propene, 1-chloro-2-methyl 3) 1-Butene, 2-chloro-3-methyl, 4) Chlorobenzene ve 5) 1,2-Dichloro-2-bromoethylene. GC-MS ile tespit edilen bileşiklerin bazıları (örneğin; dichloromethane, chlorobenzene ve türevleri) aynı zamanda izleme çalışmaları kapsamında da tespit edilmiştir. Bu bileşikler de AOX katkısı sunmaktadırlar. Bilinmeyen klorlu yan ürünlerden kaynaklanan AOX'un bir kısmını bu bileşikler oluşturabilir. İzleme çalışmalarındaki GC-MS sonuçları ile karşılaştırıldığında çok az sayıda klorlu bileşiklerin olduğu görülmüştür. Bunun nedeni olarak izleme çalışmalarında analizi yapılan numune içeriğinin sentetik havuz suyu ile farklılıklar göstermesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Gerçek havuz suyunda sadece yüzücülerden salınan İVA değil bunun yanında havuzlarda temizlik ve bakım için kullanılan kimyasallar da

bulunabilmektedir. Bu kullanılan kimyasallar farklı klorlu bileşiklerin oluşmasına yol açabilir. Laboratuvarında gerçekleştirilen model havuz suyu numunelerinde ise sadece İVA ve doldurma suyu bulunduğundan çok az sayıda klorlu bileşik saptanması beklenen bir sonuçtur. Bu bileşiklerin dışında GC-MS ile tespit edilememiş olan klorlu bileşiklerin de söz konusu olabileceği unutulmamalıdır. Bu çalışma kapsamında sadece ölçmediğimiz/ölçülemeyen/bilinmeyen klorlu yan ürünlerin neler olabileceğine dair bir fikir sunulmuştur. AOX katkısı sunan bilinmeyen klorlu yan ürünlerin tespitinin kesin olarak yapılması ve konsantrasyonlarının belirlenmesi oldukça detaylı bir çalışma gerektirmekte olup başlı başına bir proje konusu olabilecek kapsamdadır.

Tablo 20. GC-MS ile projede ölçülen DYÜ'ler dışında tespit edilen bileşikler

Bileşik İsmi	Tespit edilen numune sayısı	Muhtemel kaynağı
1-Bromo-2,2-dichloro-ethane	10	İçme sularının klorlanması sırasında ortaya çıkabilmektedir (ATSDR, 1989)
1,2,2-Trichloro-1,1-difluoro-Ethane	9	Herhangi bilgiye rastlanmamıştır.
Dichloromethane	9	Hem yeraltı sularında hem de yüzeysel sularda bulunabilmektedir (EPA, 2018)
Mercury, chloromethyl	4	Tekstil ürünlerinde bulunan koruyucu maddelerden ileri gelebilmektedir (EPA, 1980)
1,2,4 Trichlorobenzene	4	Benzenin klorlanması sonucu oluşan yan ürünlerdendir.
Bis(dichloromethyl)ether	6	Herhangi bilgiye rastlanmamıştır.
Tetrachloromethane	5	Dichloromethane'nın sürekli klora maruziyeti sonucu oluşabilmektedir (Zöllig vd., 2015)
Chloroethane	7	Herhangi bilgiye rastlanmamıştır.
Trichloroacetyl chloride	4	Herhangi bilgiye rastlanmamıştır.
1,1,2-Trichloro-2-fluoroethane	2	Herhangi bilgiye rastlanmamıştır.
Tetrachloroethylene	2	THM'in bozunması sonrası oluşan metabolitlerdir (Vogel ve McCarty, 1985)
1,1,2-Trichloro-Ethane	2	THM'in bozunması sonrası oluşan metabolitlerdir (Vogel ve McCarty, 1985)
Trichloroethylene	4	
1,3,5 Trichlorobenzene	2	Benzenin klorlanması sonucu oluşan yan ürünlerdendir.
Methylbenzene (Toluene)	3	Havuzların bakımı sırasında fayans aralarından kaçakları engellemek için kullanılan yapıştırıcı malzemelerden kaynaklanabilir (Meulenbelt vd., 1990)
1,2 Dichlorobenzene	3	Benzenin klorlanması sonucu oluşan yan ürünlerdendir.
Trichloromethanesulfonyl chloride	2	Suyun klorlanması ile oluşabilmektedir (Douglas vd., 1948)
1,3 Dichlorobenzene	2	Benzenin klorlanması sonucu oluşan yan ürünlerdendir.
1,3-Hexachlorobutadiene	2	Herhangi bilgiye rastlanmamıştır.
Trichloroacetyl chloride	2	TCAA'nın bozunmasıyla oluşmaktadır (Wikipedia)
1,1-Dichloro-2,2,3,3,4,4,4-heptafluorobutane	2	Herhangi bilgiye rastlanmamıştır.
1,1,3,3-Tetrachloro-2-Propanone	3	
1,1,2,3-Tetrachloropropane	2	İçmesuyu dezenfeksiyonu sonrası rastlanılan bileşiklerdendir (Richardson vd., 1994).
1,1,1-Trifluoro-2,2,3,3-tetrachloropropane	2	İçme sularının dikkatsiz şekilde klorlanması sırasında ortaya çıkabilmektedir (ATSDR, 1989)
2-Chloro-2-methylpropanal	2	Halojenli DYÜ'leri kapsamında değerlendirilmektedir. Haloaldehitler grubuna girmektedir (Richardson vd., 1999)
2,5-Dichloromethoxybenzene	2	Kişisel bakım ürünleri içinde bulunan Triclosan'ın metabolitidir (McAvoy vd. 2002).

4. TARTIŞMA VE SONUÇ

İçme sularında olduğu gibi yüzme havuzlarının mikrobiyolojik açıdan güvenilirliğinin sağlanması için dezenfeksiyon yapılması oldukça önemlidir. Yüzme havuzlarında dezenfeksiyon sürecinde suda bulunan doğal organik maddeler, inorganik maddeler ve insan vücut atıkları ile klor gibi dezenfektanlar reaksiyona girerek mutajenik ve karsinojenik yan ürünlerini oluşturmaktadır. İçme sularına oranla oldukça yüksek konsantrasyonlarda DYÜ oluşan yüzme havuzlarında DYÜ oluşumunun ve mikrobiyal kalitenin eş zamanlı olarak kontrol edilebilmesi önemlidir. Tamamlanan projede kapalı yüzme havuzlarında dezenfeksiyon sonucu oluşması muhtemel DYÜ türleri tespit edilmiştir ve çeşitli işletme parametrelerin DYÜ oluşum ve kontrolüne etkisi incelenmiştir. Tamamlanan projede AOX, THM, HAA, HAN ve HNM ölçümleri yapılmıştır. Ayrıca tespit edilemeyen diğer klorlu yan ürünlerin belirlenebilmesi için GC-MS taramalarından faydalanılmıştır. Tamamlanan proje, ülkemizde yüzme havuzlarında DYÜ oluşumları ve öncüllerinin miktarının tespit edilmesi ve kontrolü konusunda yapılmış **ilk sistematik çalışmadır**. Proje sonuçları iş paketleri bazında aşağıda maddeler halinde vurgulanmıştır;

İş paketi 1: Bu iş paketinde müteakip iş paketlerinde yapılan analizler için analitik ölçüm kalibrasyonları hazırlanmış ve kullanılan cihazlar için minimum deteksiyon limitleri belirlenmiştir.

- 4 tane THM ve 9 tane HAA türü olmak üzere toplam 13 adet karbon bazlı DYÜ ve 9 tane HNM ve 6 tane HAN olmak üzere toplam 15 adet azot bazlı DYÜ türü başarılı bir şekilde analiz edilmiştir.

İş paketi 2: Bu iş paketinde 2 farklı kapalı yüzme havuzunda 48 hafta boyunca AOX, THM, HAA, HAN ve HNM gibi spesifik DYÜ gruplarının analizleri yapılarak oluşan DYÜ'lerin miktar ve türleşme trendleri tespit edilmiştir. Ayrıca aynı numunelerde ÇOK, UV254, SUVA254, TA, ÇOA, NO₃⁻, NO₂⁻, NH₃-N, Br⁻, toplam ve serbest klor ölçümleri yapılmıştır.

- 2 farklı havuzdaki DYÜ sonuçları birbirinden farklıdır. Bu sonuç işletme koşullarının, arıtma sistemlerinin ve yüzücü profillerinin (yaş, cinsiyet vs) farklı olmasından kaynaklanmaktadır. Genel olarak izleme sürecince DYÜ miktarlarının arttığı söylenebilir. Bu artışın sebebi zamanla yüzücülerden kaynaklı öncül maddelerin miktarının artmasıdır. Ayrıca daha az da olsa doldurma suyundaki öncül maddelerin etkisi de vardır.

- İzleme sonuçlarına göre, AOX, THM ve HAA konsantrasyonlarının sırasıyla 175-1400 µg/L, 10-150 µg/L ve 20-650 µg/L aralığındadır. THM için baskın tür kloroform ve HAA için baskın türler ise DCAA ve TCAA'dır. Bromür olmadığı için klorlu türlerin baskın çıkması beklenen bir durumdur. Geniş bir aralıkta olmasına rağmen, genel olarak literatürde rapor edilen DYÜ miktarları daha yüksektir. İzleme yapılan havuzlarda tüm havuz suyu yılda bir defa değiştirilmektedir. Bu sonuç, iyi bir işletme yönetimi ile havuzlarda oluşan DYÜ miktarları da daha da alt seviyelere çekilebileceğini göstermektedir.
- Havuzlarda HNM ve HAN konsantrasyonları deteksiyon limitinin altında tespit edilmiştir.
- AOX datalarına göre, DYÜ'lerin %62-86'sını bilinmeyen DYÜ'leri oluşturmaktadır.
- Yapılan izlemelerde sıcaklık ve pH değerleri yönetmelikte belirtilen limitler dahilinde (26-28°C ve 6,5-7,8) tespit edilmiştir.
- Serbest ve bağlı klor parametreleri genel olarak limit değerleri arasında (serbest klor 0,3-0,6 mg/L ve bağlı klor maksimum 0,2 mg/L) belirlenmiştir.
- TOK konsantrasyonu her iki havuz için de literatürde belirtilen değerlerinden düşük tespit edilmiştir. İzleme sonuçlarına göre, TOK konsantrasyonları 1,17-5,74 mg/L aralığındadır. Literatürde 3-23,6 mg/L aralığındanda TOK değerleri tespit edilmiştir. Bunun nedenlerinden biri her ki havuzun da yılda bir kere tüm havuz suyunun değiştirilmesidir ve böylelikle TOK birikimi olmayacaktır.

İş paketi 3: Yüzme havuzlarında DYÜ öncülleri kompleks ve değişkendir ancak 2 ana grup olarak sınıflandırılabilir; 1) şebekeden alınan doldurma suyundan gelen DOM ve 2) yüzücüler tarafından salınan ter ve idrar bileşenleri, deri parçaları, saç, mikroorganizmalar, kozmetikler ve diğer insanla ilgili ürünler gibi vücut atıkları (İVA). Bu iş paketinin amacı doldurma suyu ve İVA'nın DYÜ oluşumuna etkisi belirlemektir. Ayrıca bu iş paketinde toplam organik karbon, sıcaklık ve temas süresinin DYÜ oluşum ve türleşmesine etkisi belirlenmiştir.

- Klorlama sonucu İVA çözeltisinin DYÜ oluşum potansiyeli doldurma suyundan gelen öncül maddelerden daha fazladır. Ayrıca İVA çözeltisinin klor talebi doldurma sularına göre daha yüksektir.
- İVA çözeltisi daha fazla HAA oluşumuna sebep olurken doldurma suyunda THM oluşumu daha fazladır. Bu sonuç İVA çözeltisinin HAA'ların öncülleri olarak kabul edilen hidrofilik yapıda düşük molekül ağırlıklı organik bileşikleri içerdiğini göstermektedir.

- Doldurma suyu olarak kullanılan yüzeysel su ile yeraltı suyu kıyaslandığında, yeraltı suyunun DYÜ oluşum potansiyeli daha azdır. Bu sonuç yüzeysel suyun yeraltı suyundan biraz daha yüksek aromatik karaktere sahip olduğunu göstermektedir.
- Sıcaklığın 27 °C'den 40 °C'ye artırılması AOX, THM ve HAA oluşumunu artırmıştır. Bunun nedeni sıcaklık arttıkça reaksiyon kinetiğinin artmasıdır.
- 1, 2,5 ve 5 mg/L olmak üzere üç farklı TOK konsantrasyonu test edilmiştir. TOK konsantrasyonu arttıkça THM, HAA ve AOX oluşumu artmıştır. Havuz sularında TOK'un artışının temel nedeni yüzücülerden kaynaklı öncül madde miktarlarının artmasıdır. Bu sebeple havuz kullanımlarının kontrol edilmesi önemlidir. Yüzücü kaynaklı öncüllerin azaltılması yüzücülerin kişisel hijyene dikkat etmesi ile sağlanabilir. TOK değerleri 10 mg/L aştığı zaman havuz suyunun doldurma suyu ile seyreltilmesi ile TOK değerleri düşürülebilir.
- Reaksiyon süresi arttıkça AOX, THM ve HAA oluşumu artmıştır. Aynı temas süresi için THM oluşumu HAA göre daha hızlıdır. 5 günlük sonuçlara bakıldığında ilk 8 saatte DYÜ'lerin yaklaşık %50'sinin oluştuğu gözlenmiştir.
- HAA kinetiğinin yavaş olmasından avantaj sağlanabilir. Su devri sırasında HAA öncüllerinin arıtma prosesi ile giderilmesi için iyi bir durumdur.

İş paketi 4: Havuz işletme parametreleri kullanılarak DYÜ oluşumunun kontrolünün sağlanması için pH ve bakiye klor konsantrasyonunun etkisi incelenmiştir.

- pH etkisini belirlemek amacıyla 6, 7 ve 8 olmak üzere 3 farklı pH değeri test edilmiştir. pH arttıkça DYÜ oluşumu artmıştır. pH'nın artması hidroliz reaksiyonu ile öncül miktarında artışa sebep olduğundan DYÜ miktarı arttığı söylenebilir. Yüzme havuzlarını nötr pH'larda veya nötr koşulların biraz altında işletmek DYÜ'lerin kontrolü için bir avantajdır. Bu pH değerlerinde dezenfeksiyon etkinliği daha fazla olan HOCl miktarı fazladır ve daha az DYÜ oluştuğu testler ile ispatlanmıştır.
- 0,5, 1, 3 ve 5 mg/L olmak üzere dört bakiye klor değeri yüzme havuzlarında bakiye klorun DYÜ oluşumu üzerindeki etkisini araştırmak için test edilmiştir. Bakiye klor konsantrasyonu arttıkça DYÜ oluşumu artmıştır. Filtrasyon, UV sistemleri gibi arıtma proseslerinin etkinliği artırılması ile etkin patojen giderimi sağlanırsa daha düşük bakiye klor konsantrasyonlarında havuzlar işletilebilir. Böylelikle daha az kimyasal eklenmesi ve etkin patojen giderimi ile hem kimyasal hem de biyolojik açıdan daha güvenli/kaliteli su sağlanmış olur.

GC-MS Analizleri: AOX katkısı sunan Bilimeyen/ölçül(e)meyen DYÜ'leri belirleyebilmek amacıyla GC-MS taramaları gerçekleştirilmiştir. Bu taramalar izleme çalışmalarında (İş Paketi No.2) ve model havuz suyu ile yapılan çalışmalarda (İş Paketi No.3 ve İş Paketi No.4) yapılmıştır. Bu kapsamda elde edilen sonuçlar şu şekilde özetlenebilir;

- İzleme çalışmalarında alınan numunelerde yapılan GC-MS taramalarında proje kapsamında da ölçümünü gerçekleştirdiğimiz kloform, DCBM, DCAN, TCAA, DCAA gibi DYÜ türleri tespit edilmiştir.
- İki havuzda yapılan izleme çalışmalarında her iki havuzda da 11 adet ortak klorlu bileşiklerin olduğu görülmüştür. Bu bileşiklerin birçoğunun suyun klorlanması sonucunda oluştuğu kabul edilebilir.
- İzleme çalışmalarında olduğu gibi model havuz suyu çalışmalarında da kloroform, DCBM, DCAA, TCAA gibi DYÜ'ler tespit edilmiştir.
- Model havuz numunelerindeki GC-MS taramalarında DYÜ'ler dışında tespit edilen bileşikler şu şekildedir; 1) Dichloromethane, 2) 1-Propene, 1-chloro-2-methyl 3) 1-Butene, 2-chloro-3-methyl, 4) Chlorobenzene ve 5) 1,2-Dichloro-2-bromoethylene.
- GC-MS ile tespit edilen bileşiklerin bazıları (örneğin; dichloromethane, chlorobenzene ve türevleri) aynı zamanda izleme çalışmaları kapsamında da tespit edilmiştir. Bu sonuç havuzlarda klorlama sonrası bu tür bileşiklerin oluşabileceğini işaret etmektedir. Ancak bu tür bileşiklerin oluşumunun kesin olarak söylenenebilmesi için bu konuda detaylı çalışmaların yapılması gerekmektedir.
- İzleme çalışmalarındaki GC-MS sonuçları ile model havuz deney sonuçları karşılaştırıldığında model havuz suyunda çok az sayıda klorlu bileşiklerin olduğu görülmüştür. Bunun nedeni olarak gerçek havuz suyu daha kompleks bir yapıda olması gösterilebilir. Şöyle ki havuz suyunda sadece yüzücülerden salınan İVA değil aynı zamanda havuzun temizliği ve bakımı için kullanılan birtakım kimyasalların bulunduğu gözardı edilmemelidir.
- Bu bileşiklerin dışında GC-MS ile tespit edilememiş olan klorlu bileşiklerin de söz konusu olabileceği dikkate alınmalıdır.
- GC-MS taraması sonucunda elde edilen bileşikler bir standart ile karşılaştırılmadan kesin olarak tanımlanamayacağı unutulmamalıdır. Bu bağlamda bu projeden elde edilen sonuçlar, gelecekte yapılacak diğer projelere/çalışmalara ışık tutacaktır.

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

- Doldurma suyu kalitesi önemlidir. Klorlanmış doldurma suları hem DYÜ öncüllerini hem DYÜ'leri içermektedir. Doldurma suyunda bulunan DYÜ öncüllerini önceden gidermek en fizibil çözümdür. Çünkü yüzme havuzunda İVA'nın ilave olmasıyla öncüllerini gidermek daha karmaşık bir hale gelecektir.
- Doldurma suyu bromür içerirse veya bromür bazlı dezenfektanlar kullanılırsa, bu durum bromlu DYÜ oluşumunu tetikleyecektir. Bromlu DYÜ'ler klorlu DYÜ'lere göre daha toksiktir.
- Havuz sistemlerinde kullanılan arıtma prosesleri çoğunlukla partiküler maddeleri gidermeye yöneliktir ve bu prosesler DYÜ öncüllerinin gideriminde yetersiz kalmaktadır. DYÜ öncüllerinin giderilmesi için aktif karbon adsorpsiyon prosesleri kullanılabilir. Özellikle TOK değerinde artış varsa arıtım daha da önemli olmaktadır. **Aktif karbon adsorpsiyonu, klor ile reaksiyona girmemiş İVA'nın giderimini öncelikli olarak hedeflemektedir.**
- DYÜ öncüllerinin kontrolü için yüzücülerin kişisel hijyene dikkat etmesi oldukça önemlidir.
- Havuz kullanımdan önce duş alınması yüzücülerden kaynaklı insan atıklarının dolayısıyla DYÜ önüllerinin miktarını önemli oranda azaltacaktır.
- Havuzlardaki yüzücü sayıları takip edilmelidir. İnsan kaynaklı DYÜ öncüllerinin miktarı yüzücü sayısı ile orantılı olarak artmaktadır.
- Yüzücü sayısına göre havuz suyu gerektiğinde taze su ile seyreltilmelidir. Özellikle TOK'taki artış takip edilerek gerekli seyreltmeler yapılmalıdır.
- Havuz sularının imkan ölçüsünde tüm suyun yıllık olarak yenilenmesi oluşacak DYÜ miktarlarını da sınırlayacaktır.
- Havuzlarda havalandırma oldukça önemlidir. Uçucu özellikteki DYÜ'lerin ortamdaki uzaklaştırılması bu şekilde sağlanabilir.
- DYÜ oluşumunun azaltılması için havuz suyunun pH değeri yönetmeliklerde izin verilen alt sınır değere yaklaştırılmalıdır.
- Bakiye klor miktarı ne kadar az olurda o kadar daha az DYÜ oluşmaktadır. Bu sebeple bakiye klor konsantrasyonu ayarlaması önemlidir.
- Projemizin de özgünlüğünü oluşturan noktalardan birisi de havuzlardaki AOX parametresinin ölçümüdür. DYÜ analizlerine göre daha basit bir yöntem olan AOX, yüzme havuzlarında kontrol parametresi olarak kullanılması havuz suyunun DYÜ içeriği açısından bir fikir oluşturabilir.

Proje kapsamında elde edilen sonuçların ilgili paydaşlar ve potansiyel kullanıcılara ulaştırılması ve yayılmasına yönelik bir seminer programı düzenlenmiştir. “Kapalı Yüzme Havuzlarında Klorlu Organik Yan Ürünlerin Oluşumu ve Kontrolü” başlıklı seminer programında proje sonuçlarının sunulmasının yanısıra seminere katılan ilgililerle DYÜ oluşumunun kontrolüne yönelik bilgi alış-verişi gerçekleştirilmiştir. Düzenlenen seminer ile ilgili yazışma, katılımcı listesi ve fotoğraflar Ek-1’de sunulmuştur.

5. KAYNAKLAR

Agence Nationale de Securite Sanitaire.

<https://www.anses.fr/fr/system/files/EAUX2007sa0409Ra.pdf>,

Son erişim tarihi: 26 Şubat 2018

Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). "Toxicological Profile for Bromodichloromethane".

<http://www.dec.ny.gov/chemical/89942.html#7>,

Son erişim tarihi: 26 Şubat 2018

Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). "Toxicological Profile for Methylene chloride".

<http://www.dec.ny.gov/chemical/89942.html#7>

Son Erişim tarihi: 26 Şubat 2018

Aggazzotti, G., Fantuzzi, G., Righi, E., Predieri, G. 1998. "Blood and breath analyses as biological indicators of exposure to trihalomethanes in indoor swimming pools", Science of the Total Environment, 217(1-2), 155-163.

Anipsitakis, G.P., Tufano, T.P., Dionysiou, D.D. 2008. "Chemical and microbial decontamination of pool water using activated potassium peroxymonosulfate", Water Research, 42, 2899-2910.

Barbot, E., Moulin, P. 2008. "Swimming pool water treatment by ultrafiltration/adsorption process", Journal of Membrane Science, 314, 50-57.

Batjer, K., Cetinkaya, M., Duszeln, J.V., Gabel, B., Lahl, U., Stachel, B., Thiemann, W. 1980. "Chloroform emission into urban atmosphere", Chemosphere, 9, 311-316.

Beech, J.A., Diaz, R., Ordaz, C., Palomeque, B. 1980. "Nitrates, chlorates and trihalomethanes in swimming pool water", American Journal of Public Health, 70, 79-82.

Bessonneau, V., Derbez, M., Clement, M., Thomas, O. 2011. "Determinants of chlorination by-products in indoor swimming pools", International Journal of Hygiene and Environmental Health, 215(1), 76-85.

Biswas, P., Bandyopadhyo, R. 2016. "Water disinfection using silver nanoparticle impregnated activated carbon: Escherichia coli cell-killing in batch and continuous packed column operation over a long duration", Water Research, 100, 105-116.

Boccelli, D.L., Tryby, M.E., Uber, J.G. 2003. "A reactive species model for chlorine decay and THM formation under rechlorination conditions", Water Research, 37, 2654-2666.

Borgmann-Strahsen, R. 2003. "Comparative assessment of different biocides in swimming pool water", International Biodeterioration and Biodegradation, 51, 291-297.

Carter, R.A.A, Joll, C.A. 2017. "Occurrence and formation of disinfection by-products in the swimming pool environment: A critical review", Journal of Environmental Sciences, 58, 19-50.

Chen, K.C., Wang, Y.H. 2012. "Control of disinfection by-product formation using ozonebased advanced oxidation processes", Environmental Technology, 33(4), 487–495.

- Chowdhury, S., Al-Hooshani, K., Karanfil, T. 2014. "Disinfection byproducts in swimming pool: occurrences, implications and future needs", *Water Research*, 53, 68–109.
- Chu, H., Nieuwenhuijsen, M.J. 2002. "Distribution and determinants of trihalomethanes concentrations in indoor swimming pools", *Occupational and Environmental Medicine*, 59(4), 243-247.
- Cimentiere, N., De Laat, J. 2014. "Effects of UV-dechloramination of swimming pool water on the formation of disinfection by-products: A lab-scale study", *Microchemical Journal*, 112, 34-41.
- Douglass, I.B., Simpson, V.G., Sawyer, A.K. 1949. "The Action Of Aqueous Chlorine On S-Trithiane. The Journal of organic chemistry", 14(2), 272-276.
- Dyck, R., Sadiq, R., Rodriguez, M.J., Simard, S., Tardif, R. 2011. "Trihalomethane exposures in indoor swimming pools: a level III fugacity model", *Water Research*, 45(16), 5084-5098.
- EECD. 1998. "Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption", *Official Journal of the European Community*, L 330/32.
- EPA. 1980. "Sources Of Toxic Compounds In Household Wastewater".
- EPA. "Methylene Chloride".
<https://www.epa.gov/sites/production/files/2016-09/documents/methylene-chloride.pdf>
Son Erişim tarihi: 27 Şubat 2018
- Fantuzzi, G., Righi, E., Predieri, G., Ceppelli, G., Gobba, F., Aggazzotti, G. 2001. "Occupational exposure to trihalomethanes in indoor swimming pools", *Science of the Total Environment*, 264(3), 257–265.
- Florentin, A., Hautemanie`re, A., Hartemann, P. 2011. "Health effects of disinfection by-products in chlorinated swimming pools", *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 214, 461-469.
- Font-Ribera, L., Villanueva, C.M., Nieuwenhuijsen, M.J., Zock, J.P., Kogevinas, M., Henderson, J. 2011. "Swimming pool attendance, asthma, allergies, and lung function in the Avon longitudinal study of parents and children cohort", *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine*, 183(5), 582-588.
- Ford, R.L. 2007. *Certified Pool-Spa Operator Handbook*.
- Garcia-Villanova, R.J., Garcia, C., Gomes, J.A., Garcia, M.P., Ardanuy, R. 1997. "Formation, evolution and modeling of trihalomethanes in the drinking water of a town: II. In the distribution system", *Water Research*, 31(6), 1405-1413.
- Geldreich, E.E. 1989. "Drinking water microbiology – new directions toward water quality enhancement", *International Journal of Food Microbiology*, 9, 295-312.
- Glauner, T., Kunz, F., Zwiener, C., Frimmel, F.H. 2005. "Elimination of swimming poolwater disinfection by-products with advanced oxidation processes (AOPs)", *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica*, 33 (6), 585–594.

- Goeres, D.M., Palys, T., Sandel, B.B., Geiger, J. 2004. "Evaluation of disinfectant efficacy against biofilm and suspended bacteria in a laboratory swimming pool model", *Water Research*, 38, 3103-3109.
- Gürses, F.P. 2006. "Klorlanmış içme ve havuz sularında sıvı-sıvı ekstraksiyonu ve iyon kromatografisi ile karsinogenik dezenfeksiyon yan ürünlerinin tayini", Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- HaitiLibre: Haiti Cholera Epidemic.
<http://www.haitilibre.com/en/news-1725-haiti-cholera-epidemic-latest-assessment-13-people-infected-and-confirmed-each-minute.html>,
Son erişim tarihi: 26 Şubat 2018
- Hang, C., Zhang, B., Gong, T., Xian, Q. 2016. "Occurance and heath risk assesment of halogenated disinfection byproducts in indoor swimming pool water", *Science of the Total Environment*, 54, 425-431.
- Hansen, K.M.S., Willach, S., Antoniou, M.G., Mosbaek, H., Albrechtsen, H.J., Andersen, H.R. 2012. "Effect of pH on the formation of disinfection byproducts in swimming pool water - is less THM better?", *Water Research*, 46 (19), 6399–6409.
- He, G., Li, C., Dong, F., Zhang, T., Chen, L., Cizmas, L., Sharma, V. K. 2016. "Chloramines in a pilot-scale water distribution system: Transformation of 17 β -estradiol and formation of disinfection byproducts", *Water Research*, 106, 41-50.
- Ho, D.X., Kim, K.H., Sohn, J.R., Oh, Y.H., Ahn, J.W. 2011. "Emission rates of volatile organic compounds released from newly produced household furniture products using a large-scale chamber testing method", *The Scientific World Journal*, 11, 1597-1622.
- Hua, G., Reckhow, D.A. 2007. "Characterization of disinfection byproduct precursors based on hydrophobicity and molecular size", *Environ Science Technology*, 41(9), 3309-15.
- İTASHY. "İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik".
<http://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2005/02/20050217-3.htm>,
Son Erişim Tarihi: 10 Ocak 2016.
- Jeong, C.H., Gao, L., Dettro, T., Wagner, E.D., Ricke, W.A., Plewa, M.J., Flaws, J.A. 2016. "Monohaloacetic acid drinking water disinfection by-products inhibit follicle growth and steroidogenesis in mouse ovarian antral follicles in vitro", *Reproductive Toxicology*, 62, 71-76.
- Jorgenson, T.A., Meierhenry, E.F., Rushbrook, C.J., Bull, R.J., Robinson, M. 1985. "Carcinogenicity of chloroform in drinking water to male Osborne–Mendel rats and female B6C3F1 mice", *Fundamental and Applied Toxicology*, 5(4), 760–769.
- Judd, S.J., Bullock, G. 2003. "The fate of chlorine and organic materials in swimming pools", *Chemosphere*, 51(9), 869–879.
- Judd, S.J., Black, S.H. 2000. "Disinfection by-products formation in swimming pool waters: a simple mass balance", *Water Research*, 34(5), 1611-1619.
- Kanan, A., Karanfil, T. 2011. "Formation of disinfection byproducts in indoor swimming pool water: the contribution from filling water natural organic matter and swimmer body fluids", *Water Research*, 45, 926-932.

- Kanan, A.A. 2010. "Occurrence and Formation of Disinfection Byproducts in Indoor Swimming Pools Water", Environmental Engineering, Clemson University, South Carolina, USA.
- Kerwick, M.I., Reddy, S.M., Chamberlain, A.H.L., Holt, D.M. 2005. "Electrochemical disinfection, an environmentally acceptable method of drinking water disinfection?" *Electrochimica Acta*, 50, 5270–5277.
- Kim, H., Shim, J., Lee, S. 2002. "Formation of disinfection by-products in chlorinated swimming pool water", *Chemosphere*, 46(1), 123–130
- Kitis, M., Yigit, N.O., Harman, B.I., Muhammetoglu, H., Muhammetoglu, A., Karadirek, I.E., Palancic, I. 2010. "Occurrence of trihalomethanes in chlorinated groundwaters with very low natural organic matter and bromide concentrations", *Environmental Forensics*, 11(3), 264-274.
- Kleiser, G., Frimmel, F.H. 2000. "Removal of precursors for disinfection by-products (DBPs) – differences between ozone- and OH-radical-include oxidation", *Science of the Total Environment*, 256(1), 1–9.
- Lee, J., Ha, K.T., Zoh, K.D. 2009. "Characteristics of trihalomethanes (THM) production and associated health risk assessment in swimming pool waters treated with different disinfection methods", *Science of the Total Environment*, 407(6), 1990-1997.
- Lee, J., Jun, M.J., Lee, M.H., Lee, M.H., Eom, S.W., Zoh, K.D. 2010. "Production of various disinfection by-products in indoor swimming pool waters treated with different disinfection methods", *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 213(6), 465-474.
- Legay, C., Rodriguez, M.J., Sérodes, J.B., Levallois, P. 2010. "Estimation of chlorination byproducts presence in drinking water in epidemiological studies on adverse reproductive outcomes: A review", *Science of the Total Environment*, 408(3), 456–472.
- Loos, R., Barcelo, D. 2001. "Determination of haloacetic acids in aqueous environments by solid-phase extraction followed by ion-pair liquid chromatography-electrospray ionization mass spectrometric detection", *Chromatography A*, 938, 45-55.
- Lourencetti, C., Grimalt, J.O., Marco, E., Fernandez, P., Font-Ribera, L., Villanueva, C.M., Kogevinas, M. 2012. "Trihalomethanes in chlorine and bromine disinfected swimming pools: Air-water distributions and human exposure", *Environment International*, 45, 59-67.
- Maia, R., Correia, M., Pereira, I.M.B., Beleza, V.M. 2014. "Optimization of HS-SPME analytical conditions using factorial design for trihalomethanes determination in swimming pool water samples", *Microchemical Journal*, 112, 164-171.
- Manasfi, T., De Meo, M., Coulomb, B., Di Giorgio, C., Boudenne, J. 2016. "Identification of disinfection by-products in freshwater and seawater swimming pools and evaluation of genotoxicity", *Environment International*, 88, 94-102.
- McAvoy, D.C., Schatowitz, B., Jacob, M., Hauk, A., Eckhoff, W.S. 2002. "Measurement of triclosan in wastewater treatment systems", *Environmental toxicology and chemistry*, 21(7), 1323-1329.

- Meulenbelt, J., De Groot, G., Savelkoul, T.J. 1990. "Two cases of acute toluene intoxication", British journal of industrial medicine, 47(6), 417-420.
- Morris, I., Smith, A.E. 1980. "Pathways of carbon assimilation in phytoplankton from the Antarctic Ocean", American Society of Limnology and Oceanography, 25(5), 865-872.
- Nikolaou, A.D., Themistokles, D.L. 2001. "The Role of Natural Organic Matter during Formation of Chlorination By-products: A Review", CLEAN–Soil Air Water, 2-3, 63-77.
- Özdemir, K., Toröz, İ. 2010. "İçme suyu kaynaklarında klorlama yan ürünlerinin diferansiyel UV spektrokopi yöntemi ile izlenmesi", İtÜ dergisi/e, 20(2), 59-69.
- Panyakapo, M., Soontornchai, S., Paopuree, P. 2008. "Cancer risk assessment from exposure to trihalomethanes in tap water and swimming pool water", Journal of Environmental Sciences, 20(3), 372–378.
- Parinet, J., Tabaries, S., Coulomb, B., Vassalo, L., Boudenne, J.L. 2011. "Exposure levels to brominated compounds in seawater swimming pools treated with chlorine", Water Research, 46(3), 828–836.
- Peng, D., Saravia, F., Abbt-Braun, G., Horn, H. 2016. "Occurrence and simulation of trihalomethanes in swimming pool water: A simple prediction method based on DOC and mass balance", Water Research, 88, 634-642.
- Petermarakis, G., Fountoukidis, E. 1990. "Disinfection of water by electrochemical treatment", Water Research, 24(12), 1491-1496.
- Peters, C.J., Young, R.J., Perry, R. 1980. "Factors Influencing the Formation of Haloforms in the Chlorination of Humic Materials", Environmental Science and Technology, 14 (11), 1391.
- Pisarenko, A.N., Stanford, B.D., Snyder, S.A., Rivera, S.B., Boal, A.K. 2013. "Investigation of the use of chlorine based advanced oxidation in surface water: oxidation of natural organic matter and formation of disinfection byproducts", Journal of Advanced Oxidation Technologies, 16 (1), 137–150.
- Plewa, M.J., Simmons, J.E., Richardson, D.S., Wagner, E.D. 2010. "Mammalian Cell Cytotoxicity and Genotoxicity of the Haloacetic Acids, A Major Class of Drinking Water Disinfection By-Products", Environmental and Molecular Mutagenesis, 51, 871-878.
- Plewa, M.J., Wagner, E.D., Mitch, W.A. 2011. "Comparative mammalian cell cytotoxicity of water concentrates from disinfected recreational pools", Environmental Science Technology, 45(9), 4159-4165.
- Reckhow, D.A., Singer, P.C., Malcolm, R.L. 1990. "Chlorination of Humic Materials: Byproduct Formation and Chemical Interpretations", Environmental Science Technology, 24 (11), 1655.
- Richardson, S.D., DeMarini, D.M., Kogevinas, M., Fernandez, P., Marco E., Lourencetti, C., Ballesté, C., Heederik, D., Meliefste, K., McKague, A.B. 2010. "What's in the pool? A comprehensive identification of disinfection by-products and assessment of mutagenicity of chlorinated and brominated swimming poolwater", Environmental Health Perspectives, 118(11), 1523–1530.

- Richardson, S.D., Plewa, M.J., Wagner, E.D., Schoeny, R., DeMarini, D.M. 2007. "Occurrence, genotoxicity, and carcinogenicity of regulated and emerging disinfection byproducts in drinking water: a review and roadmap for research", *Mutation Research*, 636, 178-242.
- Richardson, S.D., Thruston, A.D., Caughran, T.V., Chen, P.H., Collette, T.W., Floyd, T.L., Majetich, G. 1999. "Identification of new ozone disinfection byproducts in drinking water", *Environmental science technology*, 33(19), 3368-3377.
- Richardson, S.D., Thruston, A.D., Collette, T.W., Patterson, K.S., Lykins, B.W., Majetich, G., Zhang, Y. 1994. "Multispectral identification of chlorine dioxide disinfection byproducts in drinking water", *Environmental science technology*, 28(4), 592-599.
- Rook, J.J. 1974. "Formation of haloforms during chlorination of natural waters", *Water Treatment and Examination*, 23, 351-357.
- Sá, C.S.A., Boaventura, R.A.R., Pereira, I.B. 2012. "Analysis of haloacetic acids in water and air (aerosols) from indoor swimming pools using HS-SPME/GC/ECD", *Journal of Environmental Science and Health*, 47(2), 176-183.
- Schmalz, C., Frimmel, F.H., Zwiener, C. 2011. "Trichloramine in swimming pools formation and mass transfer", *Water Research*, 45, 2681-2690.
- Scully, D., Kremer, J., Meade, M.M., Graham, R., Dudgeon K. 1998. "Physical exercise and psychological well being: a critical review", *British Journal of Sports Medicine*, 32(2), 111-120.
- Shin, H.M., McKone, T.E., Bennett, D.H. 2016. "Volatilization of low vapor pressure- bolatile organic compounds (LVP-VOCs) during three cleaning products-associated activities: Potential contributions to ozone formation", *Chemosphere*, 154, 130-137.
- Sigma Aldrich Chloroform Properties.
<http://www.sigmaaldrich.com/chemistry/solvents/chloroform-center.html>,
Son erişim tarihi: 27 Temmuz 2016.
- Sigma Aldrich Dichloroacetic Acid Properties.
<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/d54702?lang=en®ion=TR>,
Son erişim tarihi: 27 Temmuz 2016.
- Silva, Z.I., Rebelo, M.H., Silva, M.M., Alves, A.M., da Conceição, C.M., Almeida, A.C., Aguiar, F.R., de Oliveira, A.L., Nogueira, A.C., Pinhal, H.R. 2012. "Trihalomethanes in Lisbon indoor swimming pools: occurrence, determining factors, and health risk classification", *Journal of Toxicology and Environmental Health*, 75(13-15), 878-892.
- Simard, S., Tardif, R., Rodriguez, M.J. 2013. "Variability of chlorination by-product occurrence in water of indoor and outdoor swimming pools", *Water Research*, 47(5), 1763-1772.
- Stalter, D., O'Malley, E., von Gunten, U., Escher, B.I. 2016. "Fingerprinting the reactive toxicity pathways of 50 drinking water disinfection by-products", *Water Research*, 91, 19-30.
- Teo, T.L.L., Coleman, H.M., Khan, S.J. 2015. "Chemical contaminants in swimming pools: Occurrence, implications and control", *Environment International*, 76, 16-31.

- Thacker, N.P., Nitnaware, V. 2003. "Factors influencing formation of trihalomethanes in swimming pool water. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology", 71(3), 633–640.
- Toor, R., Mohseni, M. 2007. "UV-H₂O₂ based AOP and its integration with biological activated carbon treatment for DBP reduction in drinking water", Chemosphere, 66 (11), 2087–2095.
- USACHPPM. "Electrochemically generated oxidant disinfection in the use of individual water purification devices".
<http://www.dtic.mil/cgi-bin/GetTRDoc?AD=ADA453956>,
Son Erişim Tarihi: 11 Mart 2016.
- USEPA. 1998. "National Primary Drinking Water Regulations: Disinfectants and Disinfection Byproducts Notice of Data Availability", Proposed Rule, Federal Register, 61(62), 15677.
- Venczel, L.V., Arrowood, M., Hurd, M., Sobsey, M.D. 1997. "Inactivation of *Cryptosporidium parvum* Oocysts and *Clostridium perfringens* spores by a mixed-oxidant disinfectant and by free chlorine", Applied and Environmental Microbiology, 63, 1598–1601.
- Villanueva, C.M., Cantor, K.P., Grimalt, J.O., Malats, N., Silverman, D., Tardon, A., Garcia-Closas, R., Serra, C., Carrato, A., Castano-Vinyals, G. 2007. "Bladder cancer and exposure to water disinfection by-products through ingestion, bathing, showering, and swimming in pools", American Journal of Epidemiology, 165(2), 148–156.
- Vogel, T.M., Mc Carty, P.L. 1985. "Biotransformation of tetrachloroethylene to trichloroethylene, dichloroethylene, vinyl chloride, and carbon dioxide under methanogenic conditions", Applied and Environmental Microbiology, 49(5), 1080-1083.
- von Gunten U., Salhi, E. 2003. "Bromate in drinking water a problem in Switzerland?", Ozone Science Engineering, 25 (3), 159-166.
- Wang, J.C., Alex, T.S., Joelle, M.M., Jonna, A.K. 2014a. "Trihalomethanes in marine mammal aquaria: occurrences, sources and health risks", Water Research, 59, 219-228.
- Wang, X., Mi, G.L., Zhang, X., Yang, H., Xie, Y. 2014b. "Haloacetic acids in swimming pool and spa water in the United States and China", Frontiers of Environmental Science Engineering, 8 (6), 820-824.
- Wang, D., Bolton, J.R., Andrews, S.A., Hofmann, R. 2015. "Formation of disinfection by-products in the ultraviolet/chlorine advanced oxidation process", Science of the Total Environment, 518–519, 49–57.
- Weil, L., Jandik, J., Eichelsdörfer, D. 1980. "Organic halogenated compounds in swimming pool water, I.Determination of volatile halogenated hydrocarbons", Zeitschrift für Wasser- und Abwasser-Forschung, 13, 165-169.
- Weisel, C.P., Richardson, S.D., Nemery, B., Aggazzotti, G., Baraldi, E., Blatchley, E.R., Blount, B.C., Carlsen, K.H., Eggleston, P.A., Frimmel, F.H., Goodman, M., Gordon, G., Grinshpun, S.A., Heederik, D., Kogevinas, M., LaKind, J.S., Nieuwenhuijsen, M.J., Piper, F.C., Sattar, S.A. 2009. "Childhood asthma and environmental exposures at swimming pools: state of the science and research recommendations", Environmental Health Perspectives, 117(4), 500-507.

- Weng, S.C., Blatchley, E.R. 2011. "Disinfection by-product dynamics in a chlorinated, indoor swimming pool under conditions of heavy use: national swimming competition", *Water Research*, 45(16), 5241-5248.
- White, G.C. 1992. *Handbook of Chlorination and Alternative Disinfectants*. Basım Yeri: Black & Veatch Corporation.
- Yeh, R.Y., Farré, M.J., Stalter, D., Tang, J.Y., Molendijk, J., Escher, B.I. 2014. "Bioanalytical and chemical evaluation of disinfection by-products in swimming pool water", *Water Research*, 59, 172–184.
- YHTOSEHY. "Yüzme Havuzlarının Tabi Olacağı Sağlık Esasları Hakkında Yönetmelik". <http://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2011/12/20111215-13.htm>, Resmi Gazete, 2011, Erişim tarihi: 10.01.2016.
- Yılmaz, I., Yanardağ, M., Birkan, B., Bumin, G. 2004. "Effects of swimming training on physical fitness and water orientation in autism", *Pediatrics International*, 46, 624-626.
- Zöllig, H., Remmele, A., Fritzsche, C., Morgenroth, E., Udert, K.M. 2015. "Formation of Chlorination Byproducts and Their Emission Pathways in Chlorine Mediated Electro-Oxidation of Urine on Active and Nonactive Type Anodes", *Environmental Science Technology*, 49(18), 11069.
- Zwiener, C., Richardson, S.D., DeMarini, D.M., Grummt, T., Glauner, T., Frimmel, F.H. 2007. "Drowning in disinfection byproducts? Assessing swimming pool water", *Environmental Science Technology*, 41(2), 363–372.

EK-1: PROJE KAPSAMINDA DÜZENLENEN SEMİNER PROGRAMINA AİT BELGELER



**T.C.
SÜLEYMAN DEMİREL ÜNİVERSİTESİ
Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu Müdürlüğü**

Sayı : 73076048- 051.05 /
Konu : Seminer

20/12/2017

DOSYA

Yüksekokulumuz bünyesinde yürütülen "Kapalı Yüzme Havuzlarında Klorlu Organik Yan Ürünlerin Oluşumu ve Kontrolü" projesinin sonuçlarının ilgili paydaşlarla paylaşılması adına 28 Aralık 2017 tarihinde bir proje kapanış semineri düzenlenecektir.

Katılım durumunuzun aşağıda verilen irtibat adreslerine bildirilmesini rica ederiz.

Doç. Dr. Bilgehan İlker HARMAN
Mülkiyet Koruma ve Güvenlik Böl. Bşk.

Dağıtım:

Orman ve Su İşleri Bakanlığı VI. Bölge Müdürlüğü Isparta Şube Müdürlüğü
Orman ve Su İşleri Bakanlığı VI. Bölge Müdürlüğü Burdur Şube Müdürlüğü
Isparta Çevre ve Şehircilik İl Müdürlüğü
Burdur Çevre ve Şehircilik İl Müdürlüğü
Sağlık Bakanlığı Halk Sağlığı Genel Müdürlüğü
Isparta Merkez Toplum Sağlığı Merkezi Başkanlığı
Isparta Gençlik Hizmetleri ve Spor İl Müdürlüğü
Ulusal Havuz Enstitüsü
Türkiye Otelciler Birliği

İrtibat:

Doç. Dr. Bilgehan İlker HARMAN
Süleyman Demirel Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi
Çevre Mühendisliği Bölümü
Batı Kampüsü /İSPARTA
Tel: 0 246 211 0801
0 506 581 7399
e-mail: ilkerharman@sdu.edu.tr

Süleyman Demirel Üniversitesi
YURTTADUR
Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu Müdürlüğü
Tel: 0246 211 1517
Faks: 0246 2371717
tbmyo@sdu.edu.tr

Bilgi için: Memur Nimet

Bölüm Sekreterliği
Tel: (0 246) 211 15 12

Kapalı Yüzme Havuzlarında Klorlu Organik Yan Ürünlerin Oluşumu ve Kontrolü

TÜBİTAK 1001 Proje Kapanış Toplantısı Katılım Formu

Proje No: 114Y598

	AD SOYAD	KURUM	İMZA
1	Doğru SARDOLAN KÖSEOLU	SDÜ-Teknoloji Fak.-Biyomedikal Müh	
2	Elif ŞİMŞEK	SDÜ-müh.fak. Çevre müh. Bölümü	
3	Ayşe DAZ	SDÜ-müh. Fak. Çevre müh. Bölümü	
4	Saadet ACAR	SDÜ-Müh. Fak. Çevre müh. Bölümü	
5	Hale Sevilmiş Çabı	Makina Müh. Nam. Bilgi Teknolojileri Bölümü	
6	Gökhan ÇİVİCİOĞLU	SDÜ Mak. Fak., Çevre Müh. Bölümü	
7	Fatma Handan UZUN	SDÜ Müh. Fak., Çevre Müh. Bölümü	
8	Orhan Adnan	SDÜ Müh. Fak., Çevre Müh. Bölümü	
9	Cihan ÖZBÜR	Prof. Dr. Hasan Gürbüz / SDÜ	
10	Mustafa UĞUR	SDÜ-müh.fak. Çevre müh. Böl.	
11	M. Talha AYDIN	SDÜ-müh.fak. Çevre müh. Böl.	
12	Gülşah KIRAN	SDÜ Müh. Fak. Çevre Müh. Böl.	
13	Pelin KARLAW	SDÜ müh. Fak. Çevre müh. Böl.	
14	Kamil DELİKANLI	SDÜ müh. Fak. Makina Müh. Böl.	
15	Hüsnü ÖZDOĞANCI	SDÜ Yüzme Havuzu	
16	Musa BALSAK	29 Ekim Ocaklık Yüzme Havuzu	
17	Murat ÇULCU	SDÜ Çevre Müh. Böl.	
18	Büşra ÖZGE	SDÜ Çevre Müh. Böl.	
19	Bilge DELİKANLI	Makina Fak. Öğr. Gör.	
20	ÖZLEM DELİKANLI	DEÜ Mimarlık	

Kapalı Yüzme Havuzlarında Klorlu Organik Yan Ürünlerin Oluşumu ve Kontrolü

TÜBİTAK 1001 Proje Kapanış Toplantısı Katılım Formu

Proje No: 114Y598

	AD SOYAD	KURUM	İMZA
21	Tuncay Tülemen	Çanakkale İhtisatçı ve Spor id. Md.	
22	Yusuf GÖMEZ	S.D.U Yüzme havuzu Operatör	
23	Ömer ÖZDEMİR	Gökçek Kosmetik	
24	Gülne Erturk	Kimya	
25	Öğdem KARADACAK ATAY	MAKİ	
26			
27			
28			
29			
30			
31			
32			
33			
34			
35			
36			
37			
38			
39			
40			

Kapalı Yüzme Havuzlarında Klorlu Organik Yan Ürünlerin Oluşumu ve Kontrolü

TÜBİTAK 1001 Proje Kapanış Toplantısı Katılım Formu

Proje No: 114Y598

	AD SOYAD	KURUM	İMZA
41	Met MİNAR		
42	Gökhan GÖRBOZER	SDÜ Ziraat Müh.	
43	Yunus BİYİK		
44	Bilge ÖZDOĞAN		
45	Bahül AYKUT		
46	Kamil SENGEL		
47	Mehmet KİPİ	SDÜ, MF, Çevre Mül., Isparta	
48	Meltem KAGIROĞ	SDÜ, Çevre Müh.	
49	Mehmet BEYHAN	SDÜ, Çevre Müh. Böl.	
50	Su'e KAPLAN BEKAROĞLU	SDÜ, Su Eriği.	
51	Ismail Şen	SDÜ, Teknoloji Fak.	
52	Berrin KIR	SDÜ, FEF Kimya	
53	Demir Erti BARIKAN	SDÜ, FEF Kimya	
54	Pınar ÖZTÜRK	SDÜ, Gıda Mühendisliği	
55	Ebru SURUK DEMİRALAY	SDÜ, Kimya Böl.	
56	Canlı Nalbantoğlu	SDÜ, Ziraat Fak.	
57	Mehmet Kiliç	SDÜ, Müh. Fak.	
58	Nerazat Özge YİĞİT	SDÜ, Müh. Fakültesi	
59	Ece GÖNÜLSÜZ	SDÜ, Müh. Fakültesi	
60	Bahadır YILMAZ	İPCİSAV A.Ş.	



