

İçme suyu kaynaklarında klorlama yan ürünlerinin diferansiyel UV spektroskopi yöntemi ile izlenmesi

Kadir ÖZDEMİR*, İsmail TORÖZ

İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Bilimleri ve Mühendisliği Programı, 34469, Ayazağa, İstanbul

Özet

Klorlama, içme suyu arıtımında kullanılan en yaygın dezenfeksiyon yöntemlerinden biridir. Doğal organik madde içeren suyun klorlanması sonucunda trihalometan, haloasetik asit gibi dezenfeksiyon yan ürünleri oluşmaktadır. Geçmiş yıllarda olduğu gibi günümüzde de klorlama sonucu meydana gelen trihalometan gibi dezenfeksiyon yan ürünleri ölçümleri belirli bir zaman ve çaba gerektiren kullanımı kompleks ve pahalı analitik cihazlarla yapılmaktadır. Bu çalışmada 272 nm dalga boyundaki diferansiyel ultraviyole absorbans ile klorlanmış ham ve koagüle edilmiş sulara meydana gelen toplam trihalometan ve trihalometan bileşikleri arasındaki korelasyonlar incelenmiştir. Doğal organik madde içeren suların klorlanması ile meydana gelen trihalometan oluşumu trihalometan - 272 nm dalga boyundaki diferansiyel ultraviyole absorbans arasındaki korelasyonlar farklı pH seviyelerinde (pH 5, 7 ve 9) lineer denklemler ile gösterilmiştir. Elde edilen deneysel sonuçlara göre pH değeri arttıkça (pH >7) baz- kataliz ve hidroliz reaksiyonları nedeniyle klorlama sonucu meydana gelen trihalometan konsantrasyonları da artmaktadır. Diğer yandan bu çalışmada, farklı pH değerlerinde klorlanmış Büyükçekmece ve Terkos ham ve koagüle edilmiş su numunelerinde belirtilen klor bekletme sürelerinde toplam trihalometan ve trihalometan bileşikleri ile 272 nm dalga boyundaki diferansiyel ultraviyole absorbans arasında $R^2 > 0.97$ olan lineer korelasyonların meydana geldiği tespit edilmiştir. Bu çalışmada elde edilen en önemli sonuçlardan biri de, doğal organik madde içeren su numunelerinin klorlanması sonucu meydana gelen toplam trihalometan oluşumlarının diferansiyel spektroskopi yöntemi kullanılarak tespit edilen 272 nm dalga boyundaki diferansiyel ultraviyole absorbans ile trihalometan konsantrasyonları arasındaki istatistiksel eşitliklerden yararlanılarak yerinde, kısa bir zaman içerisinde ve sürekli olarak izlenebileceğinin ortaya konulmasıdır.

Anahtar Kelimeler: 272 nm dalga boyundaki ultraviyole diferansiyel absorbans, trihalometanlar, klorlama, İstanbul içme suyu kaynakları.

*Yazışmaların yapılacağı yazar: Kadir ÖZDEMİR. kadirozdemir73@yahoo.com; Tel: (212) 486 06 92.

Bu makale birinci yazar tarafından İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Bilimleri ve Mühendisliği Programı'nda tamamlanmış olan "İçme suyu kaynaklarında klorlama yan ürünlerinin diferansiyel UV spektroskopi yöntemi ile izlenebilirliğinin araştırılması" adlı doktora tezinden hazırlanmıştır. Makale metni 16.12.2009 tarihinde dergiye ulaşmış, 29.04.2010 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 28.02.2011 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

Monitoring the formation chlorination by products with differencial UV spectroscopy in drinking water reservoirs

Extended abstract

Chlorination has been widely used as a disinfection method in drinking water treatment. Disinfection of surface water supplies containing natural organic matter with chlorine leads to formation of disinfection by-products such as trihalomethane and haloacetic acids. These halogenic compounds have adverse health effects on human begin. Epidemiological studies indicated that there is a possible link between disinfection by-products and development of cancer. Concerns regarding the potential health effects of disinfection by-products prompted several industrialized countries to develop a number of regulations. These regulations should provide the safety of drinking water through the elimination, or reduction to minimum concentration of the hazardous substances in water. Subsequently, USEPA promulgated a regulatory standard for trihalomethanes as 80 µg/L. Further, USEPA also introduced a haloacetic acid standard of 60 µg/L for the sum of five species of haloacetic acids in drinking waters. On the other hand European Union regulated trihalomethane limit at a 100 µg/L. Moreover, Turkish Government recently regulated 150 µg/L trihalomethane limit in drinking water to comply with European Union regulations. The relationship among chlorination conditions, pH, temperature, reaction time, chlorine dosage, natural organic matter concentration and the formation of disinfection by-products are highly complex. Developing formal kinetic or statistical models for disinfection by-products formation require substantial cost and effort of analyzing for disinfection by-products as trihalomethanes. Several people have tried to relate water quality parameters to disinfection by-products formation in an effort to find a useful surrogate parameter to better understand the chemical nature of disinfection by-products formation process. Surrogate parameters that have been used to estimate the formation of disinfection by-products include ultraviolet absorbance, spesific ultraviolet absorbance which is ultraviolet absorbance divided by dissolved organic carbon concentration. Some researches reported that simple and reliable relationships between change in ultraviolet absorbance of NOM after chlorination and the formation of chlorinated by-products. Since the aromatic functional groups are thought to be both the dominant chromophores in

natural organic matter and the dominantsites of attack by chlorine on NOM molecule, the ultraviolet absorbance at 254 nm has frequently proposed to predict disinfection by-products precursors. However, the use of ultraviolet spectroscopy to estimate for formation disinfection by-products such as trihalomethanes is thought to be problematic by many researches. Therefore, in this study, the potential use of differential ultraviolet absorbance at a wavelength of 272 nm to monitor the formation of trihalomethanes in drinking water was investigated. This method is an excellent and practical technique for monitoring instantaneous and continuous the formation of trihalomethanes online. The magnitude of decrease in ultraviolet absorbance at a wavelength of 272 nm is an excellent technique of disinfection by-products formation from resulting chlorination. All of differential ultraviolet spectra for different water sources including natural organic matter have a peak at 272 nm. The other important feature is related to the intensity of differential ultraviolet spectra. The intensity of differential ultraviolet spectra grows with increasing of chlorine dose and reaction time. The differential ultraviolet absorbance at a wavelength of 272 nm technique is used not only detect chromophores destroyed by the chlorination reactions but also to monitor the amount of formation of chlorinated by-products like trihalomethane. During the study, three different raw waters of Terkos, Büyükkçekmece and Ömerli were studied for this purpose. Raw water samples are chlorinated at variable pH levels, contact times and Cl₂ / dissolved organic carbon ratios. The total trihalomethane versus differential ultraviolet absorbance at a wavelength of 272 nm correlations are quantified by linear equations with R². The results of study were showed that the relationships between THMs and differential ultraviolet absorbance at a wavelength of 272 nm are very strong (R² >0.97) in chlorinated raw water samples at variable reaction conditions. The trihalomethane and differential ultraviolet absorbance at a wavelength of 272 nm correlations may have practical value since they provide an alternative approach for monitoring the formation of trihalomethane online, and further, differential ultraviolet absorbance at a wavelength of 272 nm can be determined in a short period of time, using a small volume of sample and does not require sophisticated sample pretreatment.

Keywords: Differential ultraviolet absorbance at 272 nm, trihalomethanes, chlorination, drinking water reservoirs, İstanbul.

Giriş

Doğal organik madde içeren yüzeysel su kaynaklarının klorlanması Dezenfeksiyon Yan Ürünlerinin (DYÜ) oluşumuna neden olmaktadır (Rodrigez ve Serodes, 2001; Uyak ve Toröz, 2007; Teksoy vd., 2008). Trihalometan (THM) ve Haloasetik Asit (HAA)'ler içme sularında yaygın olarak bulunan en temel dezenfeksiyon yan ürünleridir (Singer, 1999). DYÜ ile ilgili yapılan bilimsel çalışmalar, bu zararlı bileşiklerin kanser oluşturma riski, çocuklarda gelişme geriliği, kadınlarda düşük yapma ve doğuştan meydana gelen kalp kusurları gibi hastalıklar ile ilgili yakından ilişkisi olduğunu göstermiştir (Dodds vd., 1999; Cedergen vd., 2000). Klorlama sonucunda meydana gelen DYÜ'nin insan sağlığı üzerinde kanser oluşturma riski dışında diğer akut ve kronik etkileri de mevcuttur (Waller vd., 1998). Bu nedenle dünyanın farklı ülkelerinde içme suyu kalitesi ve güvenliği ile ilgili yeni düzenlemeler geliştirilmiştir. Söz konusu düzenlemelerde yer alan limit değerlerinin içme sularında bulunan ve insan sağlığı açısından potansiyel bir tehlikeye sahip bu zararlı bileşiklerin ya tamamen giderilmesi veya minimum konsantrasyona indirgenmesini sağlayacak nitelikte olması gerektiği vurgulanmıştır. Bu amaçla USEPA (1998) tarafından daha sıkı düzenlemeler içeren 1. aşama Dezenfektan/Dezenfeksiyon yan ürünleri (D/DYÜ) tüzüğü yayımlanmıştır.

Tüzükte toplam trihalometan (TTHM)'ların maksimum kirletici konsantrasyon limiti 80 µg/L olarak belirlenmiştir. Avrupa Birliği standartlarında ise THM limiti 100 µg/L (EECD, 1998). Avrupa Birliği içme suları kalitesi için düzenlenen mevzuat 17 Şubat 2005 yılında ülkemiz tarafından da kabul edilmiştir.

Türkiye için THM limiti ise 150 µg/L olarak değerlendirilmiştir. pH, sıcaklık, reaksiyon zamanı, bromür konsantrasyonu, klor dozu, DOM konsantrasyonu ve DYÜ oluşumu arasındaki ilişkiler oldukça karmaşık ve non lineerdir (Korshin vd., 2002). Birçok araştırmacı DYÜ oluşum kinetiğini daha iyi anlamak için DYÜ oluşumu ile su kalite parametreleri arasındaki ilişkiyi temsil edici bir parametre kullanarak ka-

rakterize etmeye çalışmışlardır (Amy vd., 1987; Morrow ve Minear, 1987; Edwaldz vd., 1985). Dezenfeksiyon Yan Ürünleri Oluşum Potansiyelini (DYÜOP) tahmin etmek için kullanılan en önemli temsil edici parametreler sırası ile; 254 nm dalga boyunda ultraviyole absorpsiyon değeri (UV₂₅₄), UV₂₅₄ değerinin Çözünmüş Organik Karbon (ÇOK) konsantrasyonuna bölünmesi ile hesaplanan spesifik UV absorpsiyonu (SUVA₂₅₄) ve ÇOK parametresidir (Croue vd., 1999; Kitiş vd., 2001). Bazı araştırmacılar tarafından SUVA₂₅₄ değerinin humik maddeler gibi yüksek moleküler ağırlığına sahip organik maddelerin hidrofobikliğinin ve aromatik içeriğinin tespitinde kullanılan önemli bir temsil edici parametre olduğu ortaya konulmuştur (Edzwald ve Van Benschoten, 1990; Yetiş vd., 2007).

Edzwald ve diğerleri (1985) UV₂₅₄ ve Trihalometan Oluşum Potansiyeli (THMOP) arasında çok yakın korelasyonlar olduğunu tespit etmişlerdir. Genellikle SUVA₂₅₄, DYÜ türlerinin dağılımını etkileyen klorlama koşulları (pH, sıcaklık, reaksiyon zamanı, klor dozu) ve DOM'nin aromatik yapısı, ile DYÜOP arasındaki ilişkileri göstermek için kullanılmaktadır (Edzwald, 1994; Chang vd., 2001). Uyak ve Toröz (2006) tarafından yapılan çalışmalarda SUVA₂₅₄ değeri arttıkça klorlama sonucu meydana gelen DYÜ miktarlarında da belirgin artışlar meydana geldiği saptanmıştır. DYÜ oluşum mekanizması için modeller geliştiren araştırmacılar için çeşitli içme suyu kaynaklarından alınan su numunelerinde organik karbonun karakteristik özelliklerinin farklılık göstermesi (mevsimsel değişimler gibi) karşısında araştırmacılar (Korshin vd., 2002, Li vd., 1998) model parametre değerlerinin yeniden kalibre edilmesi gibi problemlerle karşılaşmışlardır. Diğer yandan, bilim adamları, çeşitli ön işlemler gerektiren, yüksek maliyetli ve karmaşık DYÜ analiz cihazlarına ihtiyaç duyulmadan spektrofotometre gibi nispeten az bir maliyetle kullanımı daha kolay cihazlarla DYÜ oluşumlarının yerinde, kısa bir zaman periyodu içinde ve sürekli olarak izlenebilmesi sağlayan daha basit ve pratik istatistiksel eşitlikler veya yaklaşımlar geliştirmek için çeşitli çalışmalar yapmışlardır (Korshin vd., 1997a, Li vd., 1998; Kitiş vd., 2001; Yetiş vd.,

2007). Bu amaçla Korshin ve diğerleri (1997a) tarafından yapılan çalışmalarda, DOM içeren suların klorlanması sonucunda DOM'nin aromatikliğinin azalması ile suyun UV absorban- sında meydana gelen değişiklikler aşağıdaki (1) nolu denklem ile gösterilmiştir.

$$\Delta UV_{\lambda} = UV_{\lambda \text{ ilk}} - UV_{\lambda \text{ son}} \quad (1)$$

$UV_{\lambda, \text{ilk}}$; klorlama öncesindeki λ dalga boyundaki UV absorbanı; $UV_{\lambda, \text{son}}$; klorlama sonrasındaki λ dalga boyundaki UV absorbanı ve ΔUV_{λ} ; λ dalga boyundaki diferansiyel UV absorbanıdır. Bu çalışmada klorlu ham su numunelerinin UV absorban ölçümleri 272 nm dalga boyunda (UV_{272}) yapılmıştır.

ΔUV_{λ} sembolü ile gösterilen diferansiyel absorban değeri her zaman negatiftir. ΔUV_{272} değerinin negatif olması aynı zamanda klorlama sonrasında DOM'nin UV absorbanında meydana gelen azalmalarının bir göstergesidir. Korshin ve diğerleri (1997b) tarafından farklı su kalitelerinde ve klorlama koşullarında yapılan deneylerde klorlanmış su numunelerin diferansiyel spektrumlarının her zaman 272 nm dalga boyunda bir pik absorban değeri ile karakterize edildiği tespit edilmiştir. Bu özellik diferansiyel UV spektrumunun şeklinin farklı DOM karakterine sahip sularda ve farklı klorlama koşullarında değişmediğini göstermektedir. Örneğin; Vagliasindi ve Roccora (2008) tarafından yapılan çalışmada Ancipa Resevarından alınan su örnekleri sabit $Cl_2/\text{ÇOK}$ oranında klorlandıktan sonra farklı reaksiyon sürelerinde sonunda 272 nm dalga boyunda UV pikleri elde edilmiştir.

Bunun yanında ΔUV_{272} değeri, DOM molekülü ile klor arasındaki reaksiyonlar sırasında fenolik ve hidroksil gibi fonksiyonel gruplar içeren aromatik yapıların bozulmasına karşılık DOM'nin UV absorbanında meydana gelen kayıpları göstermektedir (Li vd., 1998). Buna karşılık aynı absorban değerinde bulunmasına rağmen klorlama reaksiyonlarında reaktif olmayan kromoforlar diferansiyel UV spektrumunda görünmemektedir. Başka bir ifade ile; 272 nm dalga boyundaki diferansiyel UV absorban değerinin en

önemli ayırt edici özelliklerinden biri klorlama reaksiyonlarında DYÜ oluşumuna neden olan aromatik kromoforların seçici bir ölçüsü olmasıdır. Klorlama sonucunda meydana gelen THM miktarların pH değerlerine bağlı olarak değişmektedir (Miller ve Uden, 1983; Korshin vd., 2002; Uyak vd., 2007). Bir çok araştırmacı (Morris ve Baum 1977; Miller ve Uden, 1983) yaptıkları çalışmalarda yüksek pH değerlerinde meydana gelen $CHCl_3$ oluşumunun baz-kataliz reaksiyonları sonucunda gerçekleştiğini göstermişlerdir. Aynı zamanda alkali koşullarda (pH >7) OH^- iyonu ile organik karbon arasında meydana gelen hidroliz reaksiyonunun THM oluşumu üzerinde önemli etkisi vardır (Zoh vd., 2009). Buna karşılık Korshin ve diğerleri (2002) tarafından yapılan deneysel çalışmada en yüksek $CHCl_3$ oluşumunun baz-kataliz ve hidroliz reaksiyonları neticesinde pH 11'de meydana geldiği gözlemlenmiştir. 272 nm dalga boyundaki diferansiyel UV absorbanın en önemli avantajlarından biri klorlama sonucunda meydana gelen THM miktarlarının kısa bir zaman periyodu içinde az miktarda bir su numunesi ve karmaşık ön işlemler gerektiren analiz cihazlarına gerek duyulmadan sadece THM- ΔUV_{272} arasında oluşturulan korelasyonlardan faydalanılarak tespit edilmesidir. Bunun yanında birçok su arıtma tesisinde arıtma tesisi operatörleri tarafından UV ölçümlerinde kullanılan UV spektrofotometre cihazı kullanımı basit bir alettir. Ayrıca ülkemizdeki su kaynaklarındaki THM oluşumu ve ΔUV_{272} arasındaki ilişkiler ile ilgili geniş çaplı bir araştırma yapılmamıştır. Bu çalışma aynı zamanda THM oluşumu ve ΔUV_{272} arasındaki korelasyonlar ile Türkiye genelinde bulunan içme suyu kaynaklarında yürütülmesi planlanan DYÜ çalışmalarında diferansiyel UV spektroskopi yönteminin uygulanabilirliğinin gösterilmesi için yapılmıştır. Bu amaçla üç farklı ham su kaynağında Terkos ve Büyükçekmece gölü ile Ömerli baraj gölü sularında çalışılmıştır.

Bu çalışmanın kapsamında ham su numuneleri farklı pH ve $Cl_2/\text{ÇOK}$ oranlarında klorlanmıştır. $Cl_2/\text{ÇOK}$ oranlarından sonra elde edilen THM ve ΔUV_{272} verileri model geliştirmek için kullanılmıştır.

Materyal ve yöntem

Bu çalışmada kullanılan içme suyu kaynakları Büyükçekmece Gölü, Terkos Gölü ve Ömerli Barajı'dır. Ham su numuneleri tekil numuneler gibi toplanarak 20 litrelik hacimli plastik bidonlarla aynı gün İSKİ Su Kalite Kontrol Müdürlüğü Laboratuvarına taşınmıştır. Alınan numuneler deneysel çalışmalarda kullanılıncaya kadar +4° C'de buzdolabında bekletilmiştir.

Klorlama işlemi sırasında Standart Metodlar (APHA, 2005) 5710 B'ye göre hazırlanan 5 mg/mL'lik stok sodyum hipoklorit çözeltisi ile birlikte numunelerin pH'ını ayarlamak için fosfat tampon çözeltisi kullanılmıştır. Reaksiyon bekletme süresi sonunda bakiye kloru tespit etmek için Standart Metotlar 4500-F'e (DPD ferrous titrasyon metodu) göre hazırlanan DPD Çözeltisi ve fosfat tampon çözeltisi numunelere ilave edilerek demir amonyum sülfat çözeltisi ile titre edilmiştir.

Jar Test deneyleri Phipps ve Bind 6 padelli Jar test cihazı kullanılarak yapılmıştır. Jar Test için 1 litre hacminde beherler kullanılmıştır. Jar Test deneylerinde koagülan olarak dozları 20 ile 120 mg/L arasında değişen alüminyum sülfat ($Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$) kullanılmıştır. Belirtilen dozlarda koagülan ham su numuneleri doldurulmuş 1 litrelik beherler içine ilave edilmiştir. Jar Test deneylerinde koagülasyon ve flokülasyon işlemleri için cihaz sıra ile 150 rpm hızla 2 dk hızlı karıştırma daha sonra 20 rpm hızla 30 dk yavaş karıştırma moduna göre çalıştırılmıştır. Koagülasyon/flokülasyon proseslerinden sonra oluşan flokların çökmesi için ham su numuneleri 60 dk. çöktürmeye bırakılmıştır. Daha sonra her bir numune 0.45 µm'lik membran filtreden geçirilerek ÇOK, UV₂₅₄ ve THM ölçümlerinde kullanılmak üzere hazır hale getirilmiştir. ÇOK ölçümleri, standart metotlarda belirtilen 3510 B nolu Yanma Infrared Metodu'na göre gerçekleştirilmiştir (APHA, 2005). Sonuç olarak farklı pH ve ÇOK analizleri otomatik bir numune alıcı ile donatılmış Shimadzu TOC-5000 analiz cihazı ile yapılmıştır. UV₂₅₄ absorbans ölçümleri 254 nm dalga boyunda, klorlu su numunelerinin UV absorbansı 272 nm dalga boyunda 1 cm'lik kuvars hücreye sahip Shimadzu 1601 marka bir

spektrofotometre cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Numunelerde girişime sebep olabilecek safsızlıklar 0.45 µM membran filtreden süzme işlemi sayesinde elimine edilmiştir.

THMOP testi Standart Metotlar 6230D (APHA, 2005) nolu ölçüm metodu kullanılarak gerçekleştirildi. Bu testin amacı su kaynağının oluşturabileceği maksimum THM miktarını belirlemektir. THM ölçümleri purge and trap gaz kromatografisi yöntemi ile Hewlett Packard marka gaz kromatograf cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. 40 mL cam viallere koyulan su numuneleri, Teledyne Tekmar 70 marka otomatik numune alma cihazının üzerinde bulunan enjektör ile HP 7695 marka Purge and Trap analizörüne iliştirilmiş U şeklindeki camdan yapılmış numune hücrelerine verilir. Numune içersinden 40 mL/dakika akış hızı ve 18.71 psi basınçla helyum gazı geçirilerek numune içindeki uçucu organik maddelerin silica gel vocarb 3000 adsorbent madde ile kaplı olan Trap kolonuna gelmesi sağlanır. Trap kolonunda 180°C'de sıcaklıkta serbest hale geçen uçucu organik maddeler 25 m uzunluğunda, 200 µm çapında, 1.12 µm kalınlığında ve maksimum 250 °C sıcaklığa sahip HP-624 marka kapiler GC kolonuna (DB-5, 30m×0.32mm I.D.*0.30µm) helyum gazı ile taşınır. Burada uçucu organik maddeler yaklaşık 250 °C'de 20 psi'lik basınçta ayırım işlemine tabi tutularak elektron yakalama detektörü tarafından geliş zamanlarına göre tayin edilirler. Bu metodun minimum tayin limiti 0.1 µg/L'dir. Tablo 1'de Eylül 2005- Nisan 2007 tarihlerinde Terkos gölü, Büyükçekmece gölü ve Ömerli baraj gölünden toplanan ham su örneklerine ait su kalite parametrelerinin ortalama değerleri verilmiştir.

Klorlu Terkos, Büyükçekmece ve Ömerli ham sularının diferansiyel UV spektrumlarının maksimum değeri 272 m dalga boyu civarlarında bulunmuş olup aynı zamanda diferansiyel UV spektrumdan da görüldüğü gibi reaksiyon zamanlarındaki artışa paralel olarak diferansiyel absorbans değerleri de düzenli olarak artmaktadır. Bununla beraber klorlama prosesi sırasında DOM'nin UV absorbansında meydana gelen değişimleri göstermek amacı ile (1) denklemine

Tablo 1. Ortalama ham su kalite parametre değerleri

Parametre	Birim	Ortalama değerler		
		Terkos Gölü	Ömerli Baraj Gölü	Büyükçekmece Gölü
pH	-	7.97±0.16	7.3±0.23	8.19±0.14
Bulanıklık	NTU	3.34±0.46	3.14±0.14	3.24±0.27
T.sertlik	mg CaCO ₃ /L	116.3±6.7	76.6 ± 6.6	166.4±10.3
Alkalinite	mg CaCO ₃ /L	103.1±7.53	67.44±5.1	114±7.7
Sıcaklık	°C	17.2±2.3	16.2±3.3	17.1±2.1
ÇOK	mg/L	4.78±0.3	4.47±0.29	4.71±0.45
UV ₂₅₄	cm ⁻¹	0.13±0.01	0.085±0.007	0.095±0.008
Br	µg/ L	90±20	70±10	180±20
THMOP	µg/ L	278±30.2	214±22	230±24.4
İletkenlik	µS/ cm	305±13.5	215±12.5	470±16
SUVA	L/mg.m	2.53±0.14	1.93±0.12	2.02±0.23

göre hesaplanan diferansiyel UV absorbansın işareti her zaman negatif olacağından bu makaledeki tüm şekiller $-\Delta UV$ değerleri esas alınarak çizilmiştir. Şekil 1, 2 ve 3'te gösterildiği gibi reaksiyon süresi arttıkça UV absorbans değerlerindeki azalma miktarları da artmaktadır.

Deneysel çalışma sonuçları

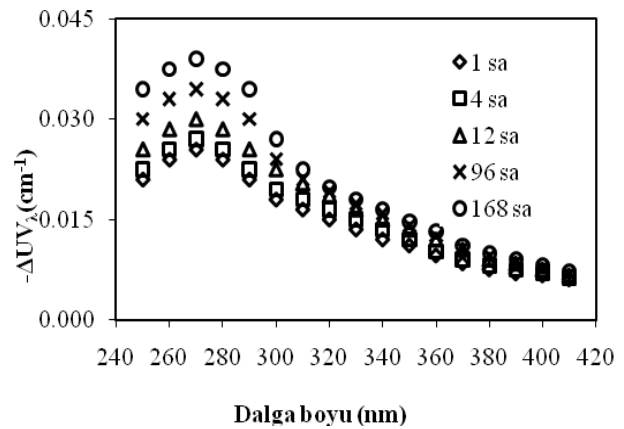
Klorlanmış İstanbul ham sularının diferansiyel UV spektrumları

Şekil 1, 2 ve 3'te Denklem (1)'de verilmiş olan diferansiyel UV yöntemi kullanılarak elde edilen klorlanmış Terkos ve Büyükçekmece gölü ile Ömerli baraj gölü ham sularının 250- 400 nm dalga boyu aralığında diferansiyel UV spektrumları verilmiştir.

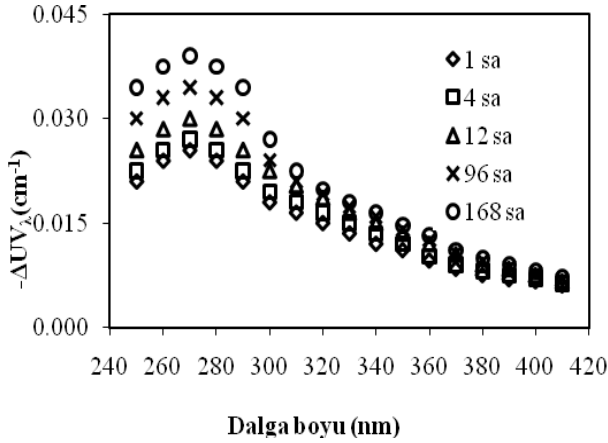
Şekil 1, 2 ve 3'te gösterildiği gibi klorlanmış ham su örneklerinin diferansiyel UV spektrumları ise her zaman 272 nm dalga boyunda bir pike sahiptir. Klorlama sonucunda DOM'nin UV absorbansında meydana gelen azalmalar aynı zamanda DYÜ oluşumuna neden olan UV ışığını absorblayan kromoforların önemli bir göstergesidir (Korshin vd., 1997b). 272 nm dalga boyunda maksimum UV absorbans kayıplarının karakterize edildiği diferansiyel spektrumun piki, su örneklerinin klorlanması sonrasında çok kısa bir zaman içinde klor atomlarının organik moleküle bağlanması neticesinde DYÜ oluşumlarının meydana geldiği reaktif bölgeleri göstermektedir. Şekil 4(a) ve (b)'de sırası ile; her bir ham su kaynağının diferansiyel UV spektrumları ile normalleştirilmiş diferansiyel

spektrumları görülmektedir. Şekil 4(a)'da Terkos, Büyükçekmece ve Ömerli ham sularındaki maksimum ΔUV_{272} değerlerinin sırası ile; 0.0525, 0.039 ve 0.023 cm⁻¹ olduğu görülmektedir. Şekil 4(a)'da görüldüğü gibi en yüksek ΔUV_{272} değeri ortalama en yüksek SUVA değerine (2.53 L/mg.m) sahip Terkos ham su numunelerinde gözlenmiştir. Aynı zamanda bu sonuç en yüksek SUVA değerine sahip olan Terkos ham suyu organik karbonunun fenolik hidroksil gibi aktif fonksiyonel gruplara sahip aromatik yapılardan meydana geldiğini göstermektedir.

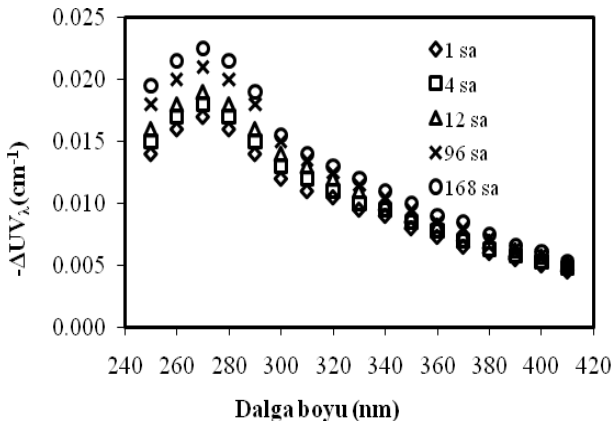
Bununla beraber ΔUV_{272} 'nin yüzeysel suların klorlanması sonucunda THM gibi DYÜ'nin oluşmasına neden olan UV absorblayan aromatik kromoforların da önemli bir göstergesi olduğunu ortaya koymaktadır.



Şekil 1. Terkos Gölü ham suyu diferansiyel UV spektrumları



Şekil 2. Büyükçekmece Gölü ham suyu diferansiyel UV spektrumları



Şekil 3. Ömerli Baraj gölü ham suyu diferansiyel UV spektrumları

Korshin ve diğerleri (1997b) tarafından yapılan çalışmada ise klorlama sonrasında DYÜ oluşmasına neden olan karboksilik, karbonil ve hidroksil gibi fonksiyonel grupların UV ışığını 272 nm'de absorbladıkları tespit edilmiştir. Bu konu ile ilgili yapılan araştırma sonuçları bu çalışmada elde edilen bulguların doğruluğunu göstermiştir. Şekil 4(a)'da her bir ham su kaynağı için çizilen diferansiyel UV spektrumları Şekil 4(b)'de normalize edilmiş diferansiyel spektrumlar olarak yeniden çizilmiştir. Denklem (2)'de görüldüğü gibi herhangi bir dalga boyundaki maksimum absorpsiyonun ($\Delta UV_{\lambda_{maks}}$) her bir dalga boyundaki absorpsiyon değerine bölünmesi ile elde edilen normalize edilmiş diferansiyel spektrumda daha açık olarak görülmektedir.

$$\Delta UV_{\lambda_{norm}} = \frac{\Delta UV_{\lambda}}{\Delta UV_{\lambda_{maks}}} \quad (2)$$

Böyle bir normalize etmede, diferansiyel spektrumun pik değeri 1.0 olup diğer dalga boyundaki absorpsiyon değerlerinin gösterimi bu değerle ilişkili olarak düzenlenmiştir.

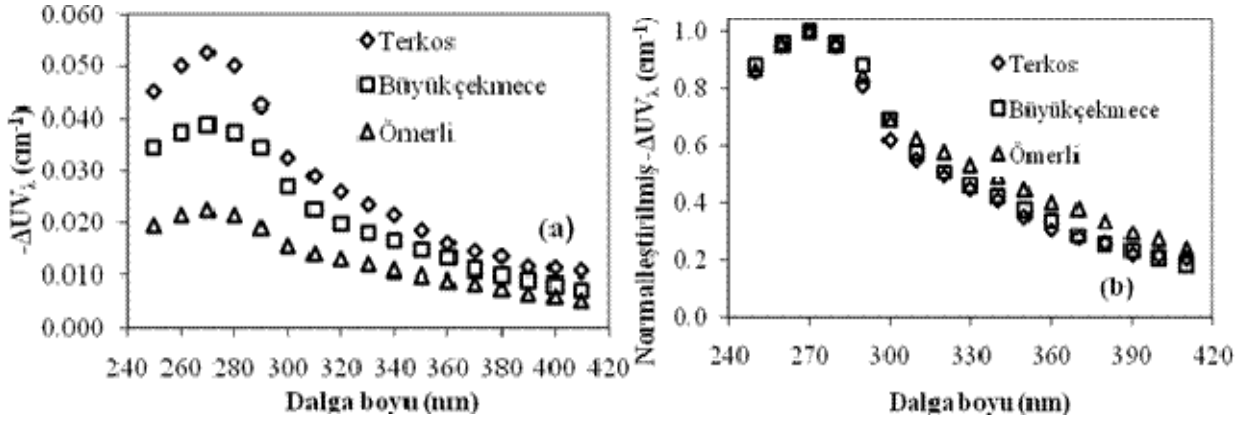
Şekil 4(b)'de gösterildiği gibi diferansiyel spektrumda 272 nm dalga boyundaki diferansiyel UV absorpsiyon değeri (1.0) 254 nm dalga boyundaki değerinden (0.9) az da olsa daha büyüktür. Bu sonuç, klor ile DOM arasındaki reaksiyonların izlenmesinde diferansiyel absorpsiyon değerinin en yüksek olduğu 272 nm dalga boyunun kullanılmasının tercih edildiğini göstermektedir. Diğer yandan DOM içeren suların klorlanması sonrasında 272 nm dalga boyunda sadece THM gibi DYÜ oluşumu neden olan UV absorptan aromatik kromoforlar bulunmaktadır. Buna karşılık; 254 nm dalga boyunda ise klorlama prosesi sonucunda DYÜ oluşumunda reaktif olmayan diğer kromoforlar da görülmektedir.

Bununla birlikte bu çalışmada farklı su kaliteleri ve klorlama koşulları altında yapılan deneylerde klorlu su numunelerinin diferansiyel spektrumlarının her zaman 272 nm dalga boyunda bir pik ile karakterize edildiği tespit edilmiştir. Aynı zamanda 272 nm dalga boyunda maksimum UV absorpsiyon kayıplarının karakterize edildiği diferansiyel spektrumunun piki, su örneklerinin klorlanması sonrasında çok kısa bir zaman içinde klor atomlarının organik moleküle bağlanması neticesinde THM gibi DYÜ oluşumlarının meydana geldiği reaktif bölgeleri göstermektedir.

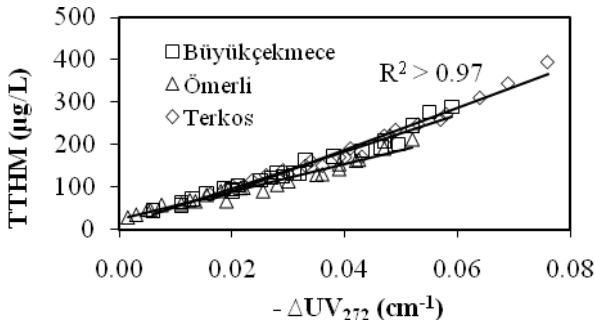
Klorlanmış ham sulara ΔUV_{272} ile TTHM arasındaki ilişki

Şekil 5'te farklı $Cl_2/\text{ÇOK}$ oranlarında klorlanmış Terkos, Büyükçekmece ve Ömerli ham sularında meydana gelen TTHM konsantrasyonları ile ΔUV_{272} arasında doğrusal bir ilişki görülmektedir. TTHM- ΔUV_{272} arasındaki bu doğrusal ilişki, korelasyon katsayıları (R^2 değerleri) 0.97 ve 0.98 olan lineer doğrular ile gösterilmiştir.

Bunun yanında farklı $Cl_2/\text{ÇOK}$ oranları ile klorlanmış her bir ham su kaynağında TTHM ile ΔUV_{272} arasındaki ilişkinin aşağıdaki eşitliklerle ifade edilebileceği anlaşılmıştır:



Şekil 4. Terkos, Büyükçekmece Gölü ve Ömerli Baraj gölü ham sularının (a) diferansiyel UV spektrumları (b) normalize edilmiş diferansiyel UV spektrumları



Şekil 5. Klorlanmış Terkos Gölü, Büyükçekmece Gölü ve Ömerli Barajı ham sularında TTHM- ΔUV_{272} arasındaki ilişki

Klorlanmış Terkos gölü ham suları için;

$$TTHM (\mu g / L) = 4952.2 \Delta UV_{272} - 25.12 \quad (3)$$

Klorlanmış Büyükçekmece gölü ham suları için;

$$TTHM (\mu g / L) = 4339.5 \Delta UV_{272} - 3.08 \quad (4)$$

Klorlanmış Ömerli baraj gölü ham suları için;

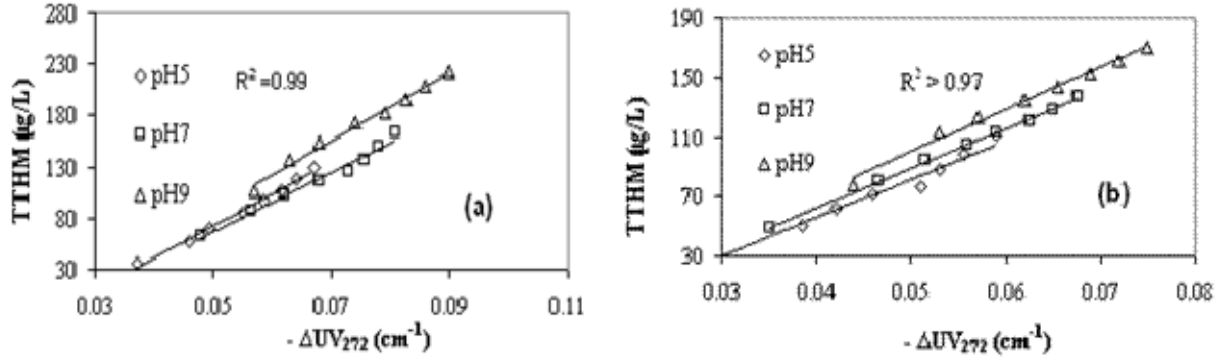
$$TTHM (\mu g / L) = 3256.9 \Delta UV_{272} + 14.49 \quad (5)$$

Bu çalışmanın sonuçlarında ortaya koyulduğu gibi Li ve diğerleri (1998) tarafından yapılan benzer çalışmalarda da THM- ΔUV_{272} arasındaki ilişki lineer eşitlikler ile gösterilmiştir. Karanfil ve diğerleri (2000) tarafından yapılan çalışmalarda TTHM ile 280 nm dalga boyundaki diferansiyel UV absorbans arasında doğrusal bir ilişki olduğu tespit edilmiştir.

Klorlanmış İstanbul Ham Su Kaynaklarında pH'nin TTHM oluşumu Üzerindeki etkisi

Şekil 6 (a) ve (b)'de farklı pH'larda klorlanmış Terkos ve Büyükçekmece ham su örneklerinde 2–168 sa arasında değişen reaksiyon süreleri sonunda meydana gelen TTHM- ΔUV_{272} arasındaki korelasyonlar gösterilmiştir. Başka bir ifade ile; klorlu Terkos ve Büyükçekmece ham su numunelerinde en yüksek THM konsantrasyonları pH 9'da ölçülmüştür. pH 5'te ise bu durumun tersi söz konusudur. Bu sonuç aynı zamanda TTHM- ΔUV_{272} arasındaki ilişkinin pH'a bağlı olarak değiştiğini ortaya koymaktadır. Başka bir ifade ile; bazik pH değerlerinde (pH>7) OH⁻ iyonu ile organik karbon arasında meydana gelen hidroliz reaksiyonu ile baz-kataliz reaksiyonları sonucunda TTHM oluşumu da artmaktadır.

Şekil 6 (a) ve (b)'de gösterildiği gibi Terkos, Büyükçekmece ve ham su numunelerinin klorlanması sonucunda pH 5, pH 7 ve pH 9'da meydana gelen TTHM miktarları ile ΔUV_{272} arasındaki ilişki R² değeri 0.98'den büyük olan doğrusal regresyon doğruları ile karakterize edilmiştir. Diğer yandan pH 5, pH 7 ve pH 9'da TTHM ile ΔUV_{272} arasındaki doğrusal ilişkiyi karakterize eden regresyon doğrularının x eksenini $\Delta UV_{272} > 0$ olan noktalarda kestiği Şekil 6 (a) ve (b)'de görülmektedir. Bu sonuç aynı zamanda klorlama sonrasında THM oluşumundan önce yüksek moleküler ağırlığa sahip klorlu ara ürünler meydana geldiğini göstermektedir (Li vd., 1998; Korshin vd., 2002).



Şekil 6. pH5, pH7 ve pH9'da klorlanmış (a) Terkos (b) Büyükçekmece gölü ham su örneklerinde TTHM- ΔUV_{272} arasındaki ilişki (Klorlama koşulları, $Cl_2=5 \text{ mg/L}$, $T=20^\circ\text{C}$ ve $t= 2-168\text{sa}$)

Bu çalışmada İstanbul ham su kaynaklarından Terkos ve Büyükçekmece göllerinden alınan ham su örneklerinin pH 5, pH 7 ve pH 9'da klorlanması sonucu tespit edilen TTHM- ΔUV_{272} arasındaki korelasyonlar Tablo 2'de verilen istatistiksel bağıntılarla gösterilmiştir.

Başka bir ifade ile; Terkos ve Büyükçekmece gölü ham su numunelerinin farklı pH'larda klorlanması sonucunda meydana gelen TTHM ile ΔUV_{272} arasındaki ilişki R^2 değeri 0.97'den büyük olan regresyon doğruları ile karakterize edilmiştir.

Tablo 2. Farklı pH değerlerinde klorlanmış İstanbul ham sularında TTHM ile ΔUV_{272} arasındaki ilişki ($R^2>0.97$)

Şekil No'ları	Ham su kaynağı	pH	Lineer korelasyonlar
5 (a)	Terkos	5	$TTHM=3099\Delta UV_{272}- 82$
		7	$TTHM=3081\Delta UV_{272}- 72$
		9	$TTHM=3355\Delta UV_{272}- 78$
5 (b)	Büyükçekmece	5	$TTHM=2569\Delta UV_{272}- 47$
		7	$TTHM=2662\Delta UV_{272}- 44$
		9	$TTHM=2838\Delta UV_{272}- 42$

Sonuçlar

Bu çalışmada farklı su kalitelerine sahip Terkos, Büyükçekmece ve Ömerli ham su kaynaklarının klorlanması sonucunda meydana gelen THM oluşum miktarlarının diferansiyel UV spektroskopisi tekniği kullanılarak izlenebilirliği incelenmiştir. Bu amaçla her bir ham su kaynağına ait

su numuneleri farklı pH ve $Cl_2/\text{ÇOK}$ oranlarında klorlanmıştır. Bu çalışma çerçevesinde elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

- ❖ Klorlama koşullarının ($Cl_2/\text{ÇOK}$, reaksiyon zamanı) ve su kalitesi özelliklerinin (DOM kaynağı, bromür konsantrasyonu, pH, ÇOK) farklılığına rağmen, her bir ham suyun diferansiyel UV spektrumları benzer şekilde 272 nm dalga boyunda maksimum absorbans bandına sahip olduğu görülmüştür. Bununla beraber klorlanmış Terkos ve Büyükçekmece ham su örneklerinde ΔUV_{272} ile TTHM arasındaki ilişki korelasyon derecesi yüksek ($R^2=0.97-0.99$) lineer eşitlikler ile karakterize edilmiştir.
- ❖ TTHM - ΔUV_{272} arasında lineer denklemlerle ifade edilen doğrusal ilişkinin klor dozundan, su kaynağından ve ÇOK konsantrasyonundan bağımsız olduğu tespit edilmiştir.
- ❖ En yüksek TTHM konsantrasyonları pH 9'da ve en yüksek $SUVA_{254}$ değerine sahip Terkos ham suyunun klorlanması sonucu meydana gelmiştir. Bu sonuç aynı zamanda Terkos ham sularında THM oluşumuna neden olan yüksek moleküler ağırlığa sahip fenolik, hidrokسيل gibi fonksiyonel grupları içeren aromatik yapılardan meydana geldiğini göstermektedir.
- ❖ DOM içeren içme sularının klorlanması sonucu meydana gelen TTHM konsantrasyonu ile ΔUV_{272} arasındaki ilişki istatistiksel eşitlik-

lerden yararlanılarak yerinde, herhangi bir ön işlem gerektirmeden, kısa bir zaman içerisinde ve ucuz bir maliyetle izlenebileceğinin ortaya konulmasıdır.

Kaynaklar

- APHA, (2005). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21th edition, Washington, DC.
- Amy, G.L., Chadik, P.A. ve Chowdhury, Z., (1987). Developing models for predicting THM formation potential and kinetics, *Journal of American Water Works Association*, **79**, 89-97.
- Cedergren, M.I., Selbing, A.J., Löfman, O. ve Bengt, A.J., (2002). Chlorination by products and nitrate in drinking water and risk for congenital cardiac defects, *Environmental Research*, **89**, 2, 124-130.
- Chang, C.Y., Hsieh, Y.H., Lin, Y.M., Liu, C.C., Hu, P.Y. ve Wang, K.H. (2001). The organic precursors effecting the formation disinfection by-products with chlorine dioxide, *Chemosphere*, **44**, 5, 1153-1158.
- Croue, J.P., Debroux, J.F., Aiken, G.R., Amy, G.L. ve Leenheer, J.A. (1999). *Natural organic matter: Structural Characteristics and reactive properties* in Singer, P.C., eds, *Formation and Control Disinfection By-products Drinking Water*, Journal of American Water Works, Denver, CO.
- Dodds, L., King, W., Woolcott, C. ve Pole, J., (1999). Trihalomethanes in public water supplies and adverse birth outcomes, *Epidemiology*, **10**, 3, 233-241.
- 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, 5.12.98.
- Edzwald, J.K., Becker, W.C. ve Wattier, K.L., (1985). Surrogate parameters for monitoring organic matter and THM precursors, *Journal of American Water Works Association*, **77**, 122-132.
- Edzwald, J.K. ve Van Benschoten, J.E., (1990). *Aluminum coagulation of natural organic matter*, in Hahn, H.H. ve Klute, R., eds, *Chemical water and wastewater treatment*, 341-359, Springer, Berlin.
- Edzwald, J.K., (1994). Coagulation concepts for removal of TOC, *Proceedings*, Water Quality Technology Conference, American Water Works Association, 6-10 San Francisco, CA.
- Kitis, M., Karanfil, T., Kilduff, J.E. ve Wigton, A., (2001). The reactivity of natural organic matter to disinfection by-products formation and to specific ultraviolet absorbance, *Water Science Technology*, **43**, 2, 9-16.
- Korshin, G.V., Li, C.W. ve Benjamin, M.M., (1997a). The decrease of UV absorbance as an indicator of TOX formation, *Water Research*, **31**, 4, 946-949.
- Korshin, G.V., Li, C.W. ve Benjamin, M.M., (1997b). Monitoring the properties of natural organic matter through UV spectroscopy: A consistent theory, *Water Research*, **31**, 7, 1787-1795.
- Korshin, G.V., Wu, W.W. ve Benjamin, M.M., (2002). Correlations between differential absorbance and the formation of individual DBPs, *Water Research*, **36**, 3273-3282.
- Li, C.W., Korshin, G.V. ve Benjamin, M.M., (1998). Monitoring DBP formation with differential UV spectroscopy, *Journal of American Water Works Association*, **90**, 8, 88-100.
- Miller, J.W. ve Uden, P.C., (1983). Characterization of nonvolatile aqueous chlorination products of humic substances, *Environmental Science and Technology*, **17**, 3, 150-157.
- Morrow, C.M. ve Minear, R.A., (1987). Use of regression models to link raw water characteristics to THM concentrations in drinking water, *Water Research*, **21**, 41-49.
- Morris, J.C. ve Baum, B., (1977). Precursors and mechanism of haloform formation in the Chlorination of water supplies: In *Water chlorination Environmental Impact and Health Effects*, Jolley, R.L., Gorchev, H. ve Hamilton, D.H., eds, Ann Arbor, Ann Arbor Science, 29-48.
- Singer, P.C., (1999). *Formation and control of disinfection by-products in drinking water*, American Water Works Association press, Denver, CO.
- Rodriguez, M.J. ve Serodes, J.B., (2001). Spatial and temporal evolution THMs in three distribution water systems, *Water Research*, **35**, 1572-1586.
- Teksoy, A., Kaplan, U. ve Başkaya, H., (2008). Influence of the treatment process combinations on the formation of THM species in water, *Separation Purification Technology*, **61**, 447-454.
- USEPA, (1998). National primary drinking water regulations: Disinfectants and disinfectant by-products: Final rule, 40 CFR (9), 141-142.
- Uyak, V. ve Toröz, İ., (2006). Modeling the formation of chlorination by-products during enhanced coagulation, *Environmental Monitoring Assessment*, **121**, 503-517.
- Uyak, V. ve Toröz, İ. (2007) Disinfection by-product precursors reduction by various coagulation techniques in Istanbul water supplies, *Journal Hazardous of Materials*, **141**, 320-328.

- Uyak, V., Ozdemir, K. ve Toroz, İ. (2007). Multiple linear regression modeling of disinfection by-products formation in Istanbul drinking water reservoirs, *Science of the Total Environment*, **378**, 3, 269-280.
- Waller, K., Swan, S.H., De Lorenzo, G. ve Hopkins, B., (1998). Trihalomethanes in drinking water and spontotion abortion, *Epidemiology*, **9**, 2, 134-140.
- Yetiş, Ü., Kitiş, M. ve Ateş, N., (2007). Formation of chlorination by-products in waters with low SUVA- correlations with SUVA and differential UV spectroscopy, *Water Research*, **41**, 4139-4148.