

# İstanbul Ömerli ham suyunda dezenfeksiyon amaçlı klor dioksit kullanımının dezenfeksiyon yan ürün (DYÜ) oluşumuna etkisinin araştırılması

## Investigation of the chlorine dioxide disinfection in terms of disinfection by product (DBP) formation of Ömerli raw water in İstanbul

Edip AVŞAR<sup>1\*</sup>, Seval Gaye KARADAĞ<sup>2</sup>, İsmail TORÖZ<sup>2</sup>, Asude HANEDAR<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Çevre Mühendisliği Bölümü, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Bitlis Eren Üniversitesi, Bitlis, Türkiye.  
edipavsar@hotmail.com

<sup>2</sup>Çevre Mühendisliği Bölümü, İnşaat Fakültesi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye.  
sevalgaye@gmail.com, toroz@itu.edu.tr

<sup>3</sup>Çevre Mühendisliği Bölümü, Çorlu Mühendislik Fakültesi, Namık Kemal Üniversitesi, Tekirdağ, Türkiye.  
ahanedar@nku.edu.tr

Geliş Tarihi/Received: 13.02.2016, Kabul Tarihi/Accepted: 19.10.2016

\* Yazışılan yazar/Corresponding author

doi: 10.5505/pajes.2016.27132

Araştırma Makalesi/Research Article

### Öz

Günümüzde içme ve kullanma sularının dezenfeksiyonunda yaygın olarak kullanılan klor, sudaki organik maddelerle etkileşerek insan sağlığı açısından istenmeyen dezenfeksiyon yan ürünlerini oluşturmaktadır. Bu nedenle son yıllarda klora alternatif olarak, klor dioksitin dezenfektan olarak kullanılabilirliği konusundaki araştırmaların arttığı görülmektedir. Suyun klor dioksitle dezenfeksiyonu sonrasında suda klorit ve klorat inorganik yan ürünleri oluşmaktadır. Klorit'in toplam maksimum konsantrasyonu Amerika Çevre Ajansı (USEPA) tarafından 1 mg/L, Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından ise sınır değeri 0.7 mg/L olarak verilmiştir. Ülkemizde ise klor dioksit kaynaklı yan ürünler için henüz bir sınır değeri bulunmamaktadır. Bu çalışmada, Aralık ve Şubat aylarında olmak üzere Ömerli ham suyundan numune alınmıştır. Numunelere sırasıyla, 0.25;0.50;0.75;1;1.25 ve 1.5 mg/L klor dioksit dozlanmıştır. Dozlamayı takiben; dezenfeksiyon yan ürünleri olan klorit, klorat, THM'ler, HAA'lar ve su kalite parametreleri olarak da toplam organik karbon (TOK), klorür, florür, bromür, sülfat ve nitrat parametreleri ölçülmüştür. Ayrıca dezenfeksiyon yan ürün oluşumunda pH ile temas süresinin etkisi incelenmiştir.

**Anahtar kelimeler:** Dezenfeksiyon yan ürünleri, Klor dioksit, Klorat, Klorit.

### Abstract

Chlorine which is nowadays the most commonly used disinfectant, interacts aquatic organic matter and causes formation of harmful disinfection by products. For this reason, number of researches on chlorine dioxide as a disinfectant alternative to chlorine, increased in recent years. After disinfection via the chlorine dioxide, chlorite and chlorate which defines as inorganic by products are formed. Chlorite total maximum concentration in water is limited as 1 mg/L as by USEPA. WHO limits total maximum chlorite concentration as 0.7 mg/L in water. There is no detailed study has been conducted for determination of the limit value yet in our country. In this study; after 0.25;0.50;0.75;1;1.25 and 1.5 mg/L chlorine dioxide had been dosed to Ömerli raw water samples taken in December, and February; disinfection by products: chlorite, chlorate, THMs, HAAs and water quality parameters such as TOC, chloride, fluoride, bromide, sulphate and nitrate were analyzed and effect of the pH and contact time also investigated.

**Keywords:** Disinfection by products, Chlorine dioxide, Chlorate, Chlorite.

## 1 Giriş

İçme ve kullanma amaçlı suların dezenfeksiyonunda yaygın olarak kullanılan klor, çoğu salgın hastalık mikrobu etkisiz hale getirmektedir. Fakat klorlama sonucu, salgın hastalığa neden olan *Giardia* ve *Cryptosporidium* protozalarının gideriminde başarısız olunması ve sudaki organik bileşiklerle reaksiyona girerek bazıları kanserojenik özellikteki DYÜ'lerin oluşması nedeniyle; klor dioksit, ozon, UV radyasyonu gibi alternatif dezenfektanların kullanımı gündeme gelmiştir [1].

Güçlü bir oksitleyici olan klor dioksit, kağıt endüstrisinde ve içme suyu arıtımında oksidasyon, dezenfeksiyon, renk giderimi, ağartma ve tat koku kontrolü amacıyla uzun yıllardır verimli bir şekilde kullanılmaktadır [2].

Klor dioksit, klordan daha pahalı olmasına rağmen, çok geniş pH aralıklarında kararlılık gösteren iyi bir dezenfektandır [3]. Klor dioksit aşırı derecede uçucu olup yüksek konsantrasyonlarda stabil değildir. Bu nedenle kullanılacağı

yerde üretilmektedir. Klor dioksitin en önemli fiziksel özelliği, sudaki yüksek çözünürlüğüdür. Klor dioksit dağıtım sistemlerinde de dezenfeksiyon sağlar, fakat genellikle birincil dezenfektan olarak kullanılır. ABD'de kullanıldığı gibi klor dioksitin birincil dezenfektan olarak kullanıldığı durumlarda klor genellikle ikincil dezenfektan olarak kullanılarak dağıtım sisteminde ek bir mikrobiyal koruma sağlar. Klor dioksitin diğer dezenfektan teknolojileri ile kombinasyonlu kullanımı yan ürünlerin oluşumunu azaltır ve dağıtım sistemlerinde uygun mikrobiyal koruma sağlar [4].

Klor dioksit, demir ve mangan oksidasyonunda ve alg büyümesi kontrolünde oldukça etkilidir [5]. Suda öncelikle doğal organik maddenin aromatik ve bağlı yapısını parçalayarak büyük aromatik ve uzun alifatik zincir halindeki yapıları küçük ve hidrofilik yapılara parçalar. Klor dioksit önemli miktarda dezenfeksiyon yan ürünü oluşturmadığı ve çoğunluğu klorite döndüğünden dolayı ön oksidasyonda kullanılması durumunda ayrıca da organik yapıyı parçalaması dolayısıyla sonradan takip

eden klorlamada THM'ler ve HAA'lar, kloralhidrat ve HAN'ların oluşumunu azaltır [6].

*Giardia*, *Cryptosporidium* ve virüslerin gideriminde son derece etkilidir. Tat ve koku sorunlarına neden olan fenollerini parçalar. Bromür ile reaksiyona girmediğinden bromat ve bromatlı yan ürün oluşturmaz. Fakat güneş ışığına maruz bırakıldığında klor dioksit, hızlı bir şekilde klorit ( $ClO_2^-$ ) ve klorat ( $ClO_3^-$ ) gibi istenmeyen yan ürünlere ayrılmaktadır [7]. Bu iyonların insan sağlığına olan olumsuz etkileri bilindiği için, USEPA tarafından anılan yan ürünlerin su içerisindeki maksimum konsantrasyonu 1.0 mg/L olarak sınırlandırılmıştır [8]. Dünya Sağlık Örgütü'nde ise klorit için belirlenen maksimum limit değer 0.7 mg/L'dir [9]. Klorat için herhangi bir sınır değeri bulunmamaktadır.

Literatürde suda istenmeyen ve toksik özellik gösteren klorit iyonlarının gideriminde demir tuzları kullanılabilir. Böylelikle klor dioksit, klorat göre dozlaşma sınırı olmadan, çevre ve tüketici üzerinde de zarar oluşturmadan kullanılarak sağlıklı içme suyunun temin edilebildiği belirtilmektedir. Klor dioksit THM oluşturmadığından dolayı, doğal organik maddeyle kirlenmiş ham suyun ön oksidasyon işlemi dezenfektan olarak kullanımı tavsiye edilebilir [10].

Yapılan bir çalışmada hastanelerde klorlanmış çeşme sularında düşük seviyede fermentatif olmayan gram-negatif basil (NFGNB) ve tüberküloz etkeni olmayan mikobakteri (NTM) bulunduğu ve su kaynaklı bu patojenlerin neden olduğu hastane kaynaklı bulaşmaların önlenmesi ve hastanelere güvenli su kaynağının sağlanması için klor dioksitin dezenfektan olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Yapılan çalışmada klor dioksit kullanımı ile hastanenin su sisteminde sıcak ve soğuk suda NFGNB ve NTM sayısının azaldığı tespit edilmiştir [11].

## 2 Klor dioksit üretimi

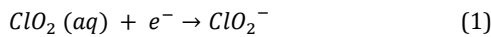
Klor dioksit, içme suyu arıtma tesislerinde kullanılan ticari jeneratörler aracılığıyla elde edilmektedir. Sodyum klorit ile gaz klor, sıvı klor, hidroklorik asit veya sülfürik asit reaksiyonları sonucu klor dioksit üretilmektedir. Klor dioksit oluşum metodları Tablo 1'de verilmektedir.

Tablo 1: Klor dioksit üretim metodları [12].

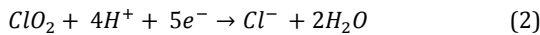
Reaksiyon	$ClO_2$ verimi
$2NaClO_2 + Cl_2 (g) \rightarrow 2ClO_2 + 2NaCl$	>%95
$2NaClO_2 + Cl_2 \rightarrow 2ClO_2 + 2NaCl$	>%90
$5NaClO_2 + 4HCl \rightarrow 4ClO_2 + 5NaCl + 2H_2O$	≈%75
$4NaClO_2 + 2H_2SO_4 \rightarrow 2Na_2SO_4 + 2ClO_2 + HCl + HClO_3 + H_2O$	%50-55

## 3 Klorit ve klorat oluşumu

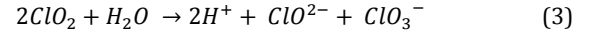
Oksitlenme reaksiyonu suyun pH'ına göre değişmektedir. Normal pH değerlerinde klor dioksit suyla birleşince bir elektron alarak klorit iyonuna indirgenmektedir [13].



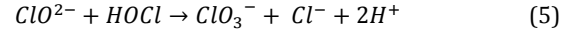
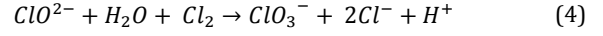
pH=2 gibi düşük pH değerlerinde ise klorit klorüre indirgenmektedir.



pH=12 gibi yüksek pH değerlerinde ise klor dioksit direkt olarak klorit ve klorata dönüşmektedir.



Kloritin direkt olarak oksidasyonla klorata dönüşüm reaksiyonları aşağıda verilmektedir.



İçme sularında, klorit baskın bir reaksiyon son ürünüdür. Klor dioksitin yaklaşık %50-70'i klorite, %10-20 kadarı ise klorata dönüşmektedir.  $ClO_2^-$  ve  $ClO_3^-$  oranları günlük veya mevsimsel olarak sık sık değişebilmektedir [14].

## 4 Klor dioksit dezenfeksiyonunu etkileyen parametreler

İnorganik dezenfeksiyon yan ürünleri oluşumunda, suya ait özellikler (pH ve sıcaklık) ile reaksiyon süresi ve klor dioksit dozu etkili parametreler arasındadır (Tablo 2). Dezenfektan dozu ve uygulama süresi mikrobiyolojik kirliliğin giderilmesi açısından oldukça önemli parametrelerdir [15]. Klor dioksit dozajı arttıkça, oluşan klorit ve klorat konsantrasyonları da artış göstermektedir. Yüzeysel sularda ve atıksularda bulunan katı ve organik madde miktarı klor dioksit dezenfeksiyon verimini olumsuz yönde etkilemektedir. Askıda katı maddeler mikroorganizmaları adsorbe ederek klor dioksit ile temaslarını engeller. Bu şekilde su içerisindeki katı maddeler klor dioksitin inaktivasyon verimini düşürmektedir [12]. Sıcaklık arttıkça reaksiyon hızı da arttığından, dezenfeksiyon sudaki mikroorganizmaların giderimi açısından daha verimli gerçekleşmektedir. Klor dioksit, 4-10 civarındaki pH değerlerinde etkin bir dezenfeksiyon sağlamaktadır.

Tablo 2: Klor dioksitin zamanla inorganik yan ürünlere dönüşümü [8].

Başlangıç klor dioksit konsantrasyonu (mg/L)	Temas süresi (dk)	Klorit (mg/L)	Klorat (mg/L)
1.4	3	0.76	0.05
	10	0.98	0.06
	20	1.08	0.07
	40	1.11	0.07
	60	1.11	0.07

## 5 Materyal ve yöntem

Deneyel çalışmalar için, Ömerli ham su kaynağından Aralık (21.12.2010) ve Şubat (22.02.2011) aylarında, 20'şer litrelik plastik bidonlar ile alınan numuneler laboratuvarında +4 °C'de buzdolabında saklanmış ve numuneler kullanım öncesi, içerisindeki çökebilir ve askıda katı madde fazının giderilmesi için 0.45 µm'lik membran filtre kâğıdından vakum desteği ile süzülmüştür.

Çalışma kapsamında kullanılan klor dioksit, İSKİ Büyükçekmece Su Arıtma Tesisi'nde bulunan klor dioksit jeneratöründen elde edilmiştir (Şekil 1). Klor dioksit üretimi için sodyum klorit ve gaz klor kullanılmıştır.

Klor dioksit jeneratöründen 18.6 °C'de ve pH 4.5 civarında alınan stok klor dioksit çözeltisi, amber renkli cam şişe içerisinde güneş almayacak şekilde korunmuş ve +4 °C'de buzdolabında saklanmıştır. Alınan stok klor dioksit çözeltisinin konsantrasyonu 1000 ppm olup, her numune dozlanma işleminden önce; çözelti konsantrasyonu EPA Lissamine Green test metoduna göre; ölçülmüş ve sonuca göre dozlanacak klor dioksit dozajı belirlenmiştir.



Şekil 1: Klor dioksit üretim düzeneği.

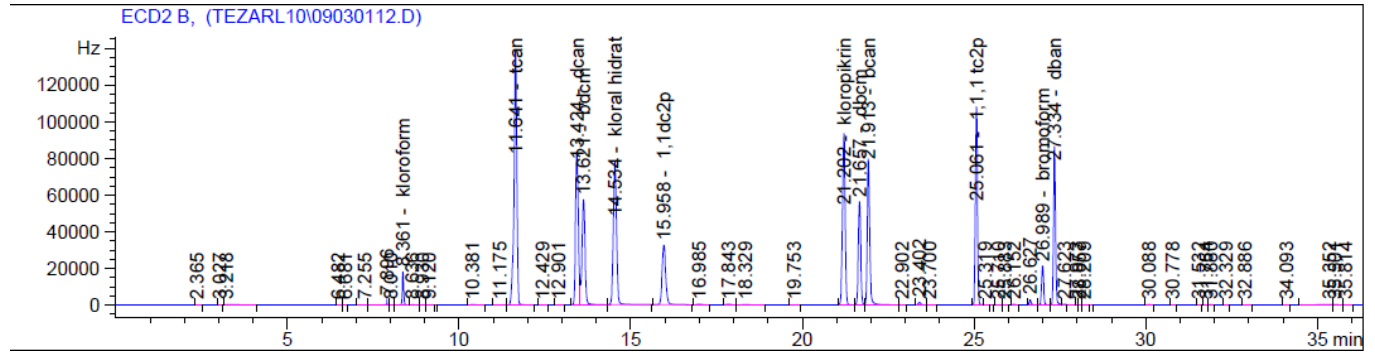
Su kaynağından alınan numuneler 150 mL'lik cam viallere alınarak sırasıyla 0.25; 0.50; 0.75; 1.0; 1.25 ve 1.5 mg/L olacak şekilde klor dioksit dozajı yapılmış ve hava almayacak şekilde kapakları kapatıldıktan sonra 1 ve 12 saat boyunca 20 °C'de inkübasyona bırakılmıştır. Sürelerin tamamlanmasından sonra ise ölçüm ve analiz aşamasına geçilmiştir. Çalışma kapsamında yürütülen analizler ve bu analizlerin ölçüm metodları ile kullanılan cihazlara ait bilgiler Tablo 3'te verilmiştir.

THM ölçümleri EPA 551 yöntemine göre yapılmış olup, 30 mL numune 44 mL hacmindeki kapaklı vialde konulmuş, 8 g sodyum sülfat eklenmiştir. Her vialde 3 mL MTBE konulmuş, vialler 2 dk. çalkalanmış ve 6 dk. bekletilerek faz ayrımı sağlanmıştır. Üstte kalan MTBE fazından pastör pipeti ile 2 mL alınmış ve 2 µL'si GC µECD (Hewlett Packard Gas, 6890 Seri 2) ile analiz edilmiştir [16]. EPA 551 metodu ile ölçülen bileşiklere ait kromatogram aşağıda Şekil 2'de verilmiştir.

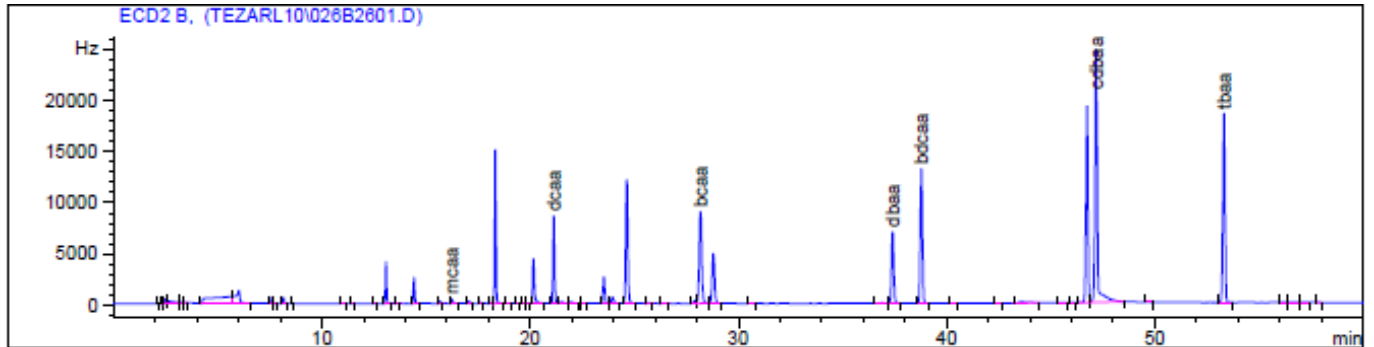
Tablo 3: Analiz edilen parametreler ve analiz yöntemleri

Parametre	Analiz Yöntemi	Kullanılan Cihaz
Klorit	EPA 300.1	ICS 3000
Klorat	EPA 300.1	ICS 3000
THM'ler	EPA 551	GC µECD
HAA'lar	EPA 552.3	GC µECD
Bakiye Klor dioksit	EPA Lissamine Green test	DR 2800
Klorür, Sülfat, Florür, Bromür, Nitrat	S.M 4110 B	ICS 3000
TOK	S.M 5310 D	TOK Analiz Cihazı

HAA ölçümleri ise EPA 552.3 yöntemine göre yapılmıştır. Yöntem numunenin sıvı-sıvı ekstraksiyonu ve asidik şartlarda metanollenmesi basamaklarından oluşmaktadır. Yönteme göre 25 mL numune 44 mL'lik vida kapaklı vialde alınır. 2 mL sülfürik asit eklenir ve çalkalanır. Vialde 10 g sodyum sülfat eklenerek çözünene kadar çalkalanır. Her vialde 4 mL MTBE eklenir ve 3 dk. güçlü bir şekilde çalkalandıktan sonra sıvı fazların ayrılması için 5 dk. beklenir. Pastör pipeti ile üst fazdaki 3-mL MTBE, 15-mL'lik dereceli konik santrifüj tüpüne alınır. Tüpe 3-mL metanol içinde %10'luk sülfürik asit ilave edilir ve santrifüj tüpleri 50 °C'lik su banyosuna yerleştirilerek, 2 saat beklenir. Santrifüj tüpleri su banyosundan çıkarıldıktan sonra 5-10 dk. soğuması beklenir. Kapakları açılarak 150 g/L sodyum sülfat çözeltisinden, her bir santrifüj tüpüne 7-mL eklenir ve çalkalanır. Sonrasında fazların ayrılması beklenir. Her santrifüj tüpüne 1 mL doymuş sodyum bikarbonat çözeltisi eklenir. Nötralizasyon reaksiyonunun tamamlanması için her bir santrifüj tüpü 4 kere, birkaç saniye hızlıca çalkalanır. Oluşan CO<sub>2</sub>'yi uzaklaştırmak için, tüplerin kapakları gevşetilir ve 30 sn. beklenir. Solvent fazı GC µECD cihazına enjekte edilerek HAA türlerinin ölçümleri gerçekleştirilir. EPA 552.3 yöntemi ölçülen bileşiklere ait kromatogram aşağıda Şekil 3'te verilmiştir.



Şekil 2: EPA 551 metoduna ait kromatogram.



Şekil 3: EPA 552.3 metoduna ait kromatogram.

## 6 Deney sonuçları

### 6.1 Ham su kalitesi

Çalışma kapsamında Ömerli su kaynağından alınan numunelere ait su kalite analiz sonuçları aşağıda Tablo 4'te verilmiştir.

Tablo 4: Numunelere ait su kalitesi analiz sonuçları.

Parametre	Birim	21.12.10	22.02.11
pH	-	7.58	7.72
Br <sup>-</sup>	mg/L	0.070	0.080
TOK	mg/L	4.229	3.496
UV <sub>254</sub>	1/cm	0.096	0.123
SUVA	L/mg.m	2.270	3.518

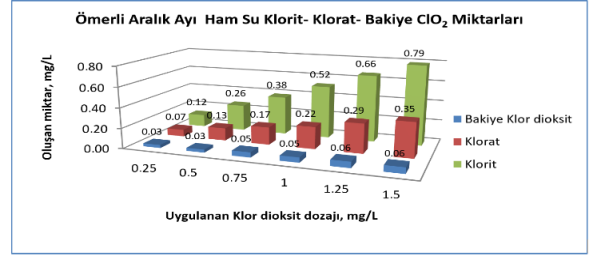
Bromür THM'lerin tür oluşumunda önem arz etmekte olup genel olarak suda artışı ile suda bromürlü yan ürünlerde artış olmaktadır. Organik maddeler suda dezenfeksiyon yan ürün oluşumu için öncü bileşikler olup sudaki miktarlarının artışı yan ürün oluşumunu arttırmaktadır. Ancak yan ürün oluşum mekanizması oldukça karmaşık olup bu durum sadece TOK ve ya UV parametresinin kullanılması ile yeterli derecede izah edilmemektedir. DYÜ oluşumunu etkileyen bu karmaşık durumu elimine ederek oluşum potansiyeli ile ilgili olarak iyi bir tahmin yapmak amacıyla SUVA<sub>254</sub> (Spesifik ultraviyole absorbanı) ölçeği geliştirilmiştir. SUVA<sub>254</sub>, numunenin 254 nm dalga boyundaki ultraviyole absorbanı değeri ile ÇOK değerinin birbirine oranlanmasıyla hesaplanır. Literatürden SUVA değeri <3 olan suların düşük SUVA'lı su olduğu ve yan ürün oluşum potansiyellerinin daha düşük olduğu görülmektedir. SUVA aromatikliğin ve yan ürün oluşum potansiyelinin göstergesi olup SUVA arttıkça aromatik yapı ve dolayısıyla yan ürün oluşum potansiyeli artmaktadır. pH'ın 6'dan 9'a çıkması sonucu organik maddenin yan ürün oluşturma potansiyeli yüksek olan hidrofobik karakterde ve yüksek moleküler ağırlıktaki kısmının yan ürün oluşturma potansiyelinin azaldığı görülmektedir [16].

### 6.2 Klorit ve klorat ölçüm sonuçları

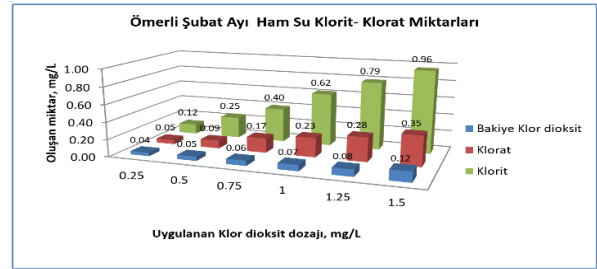
Ölçüm sonuçları, klor dioksidin artan konsantrasyonlarında klorit ve klorat konsantrasyonlarında da artış olduğunu göstermiştir. Bu durum, literatürde verilmiş sonuçlarla paralellik göstermektedir. 1.5 mg/L klor dioksid konsantrasyonunda oluşan klorit miktarları (Şekil 4'ten 0.79 mg/L; Şekil 5'ten 0.96 mg/L), WHO'da klorit için belirlenen maksimum sınır değer olan 0.7 mg/L'yi geçmektedir. Aynı şekilde Şubat ayı numunesinde de 1.25 mg/L klor dioksid ilavesinde oluşan 0.79 mg/L'lik değer, sınır değerinin üzerindedir. 1 mg/L'de oluşan 0.62 mg/L klorit konsantrasyonu ise sınır değere çok yakındır. Buna göre, emniyetli olarak, en uygun klor dioksid konsantrasyonunun 0.75 mg/L alınmasının uygun olacağı anlaşılmıştır. EPA tarafından maksimum bakiye klor dioksid limiti 0.8 mg/L olarak belirlenmiştir [8]. Bu çalışmada, yapılan tüm analizlerde bakiye klor dioksid miktarlarının, limit değerinin altında kaldığı tespit edilmiştir.

Deneyel çalışmalarda kullanılan klor dioksid dozajına bağlı olarak, reaksiyon sonrasında bakiye olarak kalan klor dioksid ile oluşan klorit ve klorat konsantrasyonlarının farklı birimlerle hesaplanan dağılımları, aşağıdaki şekillerde gösterilmiştir (Şekil 4-7).

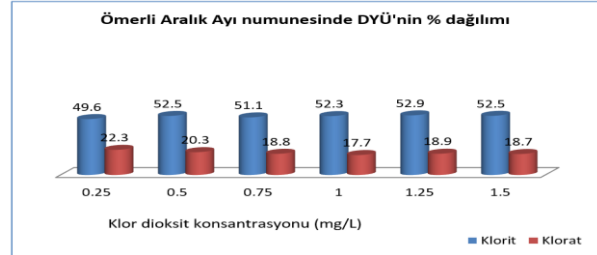
Literatürde, dozlanan klor dioksidin %50-70 kadarının klorit, %10-20 kadarının ise klorata dönüştüğü bilgisi yer almaktadır [8],[14],[17]. Bu çalışmada da benzer sonuçlara ulaşılmıştır.



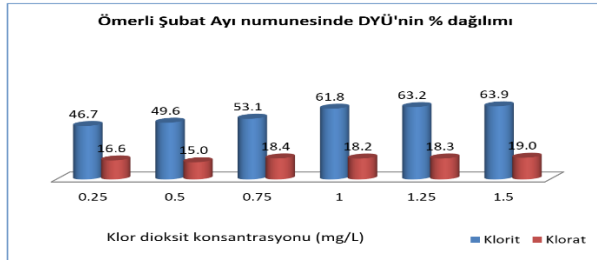
Şekil 4: Ömerli ham suyunda Aralık ayına ait klorit, klorat ve bakiye klor dioksid sonuçları.



Şekil 5: Ömerli ham suyunda Şubat ayına ait klorit, klorat ve bakiye klor dioksid sonuçları.



Şekil 6: Aralık ayı Ömerli ham suyundaki % DYÜ dağılımı.

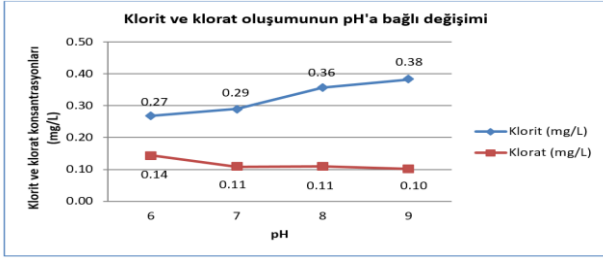


Şekil 7: Şubat ayı Ömerli ham suyundaki % DYÜ dağılımı.

#### 6.2.1 pH'ın klorit ve klorat oluşumuna etkisi

Aralık ayına ait Ömerli ham su numunesinde 0.75 mg/L klor dioksid dozu kullanılarak, farklı pH seviyelerinde (pH 6, 7, 8 ve 9) oluşan klorit ve klorat konsantrasyonları belirlenmiştir (Şekil 6). Ham su numunesinde orijinal pH 8.05 olarak ölçülmüştür. pH ayarları asit ve baz çözeltileri kullanılarak yapılmıştır.

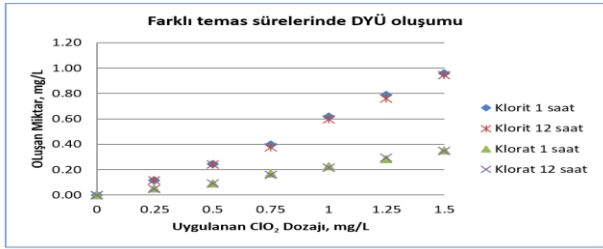
pH'ın, klorit ve klorat oluşumundaki etkisini görmek amacıyla, 0.75 mg/L klor dioksid dozlamasının yapıldığı numunelerden elde edilen sonuçlar, klorit konsantrasyonlarında pH'a bağlı olarak bir artış olduğunu, klorat konsantrasyonunda ise fazla bir değişikliğin olmadığını göstermiştir (Şekil 8).



Şekil 8: Aralık ayı numunesinde farklı pH'larda klorit ve klorat konsantrasyonları.

### 6.2.2 Temas süresinin klorit ve klorat oluşumuna etkisi

Şubat ayına ait numunede, 2 farklı temas süresinde (1 ve 12 saat), farklı klor dioksit dozajları için klorit ve klorat konsantrasyonlarının değişimi incelenmiştir (Şekil 9).



Şekil 9: Şubat ayı numunesinde farklı temas sürelerinde klorit-klorat konsantrasyonları.

Deney sonuçları, 1 saat ve 12 saat sonrasında oluşan klorit ve klorat konsantrasyonları arasında önemli bir fark olmadığını göstermiştir. Örneğin; Ömerli ham suyunda 1 mg/L klor dioksit konsantrasyonunda 1 saat sonunda 0.62 mg/L klorit oluşurken, aynı numunede 12 saat sonra klorit miktarı 0.60 mg/L olarak ölçülmüştür.

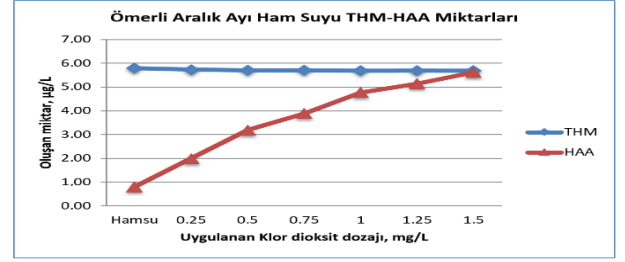
### 6.3 THM'ler ve HAA'lara ait ölçüm sonuçları

THM'ler için kloroform, bromodiklorometan, dibromoklorometan ve bromoform bileşenleri, HAA'lar için monokloroasetik asit (MCAA), monobromoasetik asit (MBAA), dikloroasetik asit (DCAA), trikloroasetik asit (TCAA) ve dibromoasetik asit (DBAA) bileşenleri dikkate alınarak yapılan ölçüm ve hesaplama sonuçları Şekil 10 ve Şekil 11'de verilmiştir.

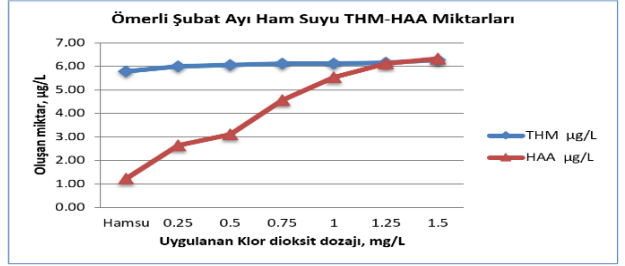
Türkiye'de 17 Şubat 2005 tarihli resmi gazetede yayınlanan 25730 sayılı "İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik"te Toplam THM konsantrasyonu 100 µg/L olarak belirlenmiştir. THM'ler dışında diğer dezenfeksiyon yan ürünleri için ise yönetmelikte herhangi bir sınırlama mevcut değildir. [18]. EPA'da ise TTHM konsantrasyonu 80 µg/L ve HAA konsantrasyonu 60 µg/L olarak sınırlanmaktadır. Dezenfektan kullanımı sonucu oluşan yan ürünler insan sağlığını etkilediği için önemlidir. Dezenfektan olarak klor dioksit kullanımı sonucunda içme sularında THM'ler ve HAA'ların oluşumu önlenmektedir. Bu çalışmada farklı dozlarda klor dioksit dozlanan numunelerde THM'lerin ve HAA'ların oluşum potansiyelinin düşük düzeyde olduğu gözlemlenmiştir.

### 6.4 Anyon ve TOK sonuçları

Klor dioksit kullanımı sırasında, su içerisinde doğal olarak bulunan anyonların miktarlarında herhangi bir değişim olup olmadığını anlamak amacıyla yapılan deneylerde elde edilen sonuçlar Tablo 5'te verilmiştir.



Şekil 10: Aralık ayı numunelerinde ölçülen THM'ler ve HAA'ların konsantrasyonları.



Şekil 11: Şubat ayı numunelerinde ölçülen THM'ler ve HAA'ların konsantrasyonları.

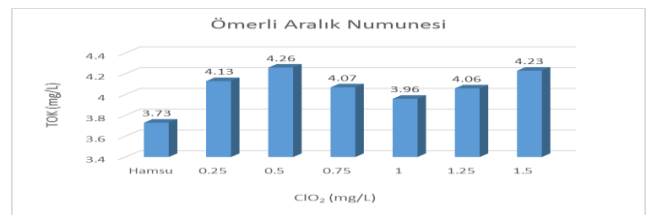
Tablo 5: Anyon miktarlarının klor dioksit dozlarına bağlı olarak değişimi.

Anyon (mg/L)	Ham su	Klor dioksit konsantrasyonu (mg/L)					
		0.25	0.50	0.75	1	1.25	1.5
F <sup>-</sup>	0.03	0.06	0.05	0.02	0.05	0.02	0.06
Cl <sup>-</sup>	16.20	16.80	17.82	17.18	17.76	18.18	19.75
Aralık Br <sup>-</sup>	0.03	0.02	0.03	0.05	0.06	0.04	0.04
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2.80	2.81	2.80	2.79	2.95	2.99	2.99
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	18.97	19.00	19.15	18.98	19.07	19.22	19.70
F <sup>-</sup>	0.03	0.05	0.05	0.07	0.06	0.06	0.07
Cl <sup>-</sup>	15.52	15.60	15.66	15.92	16.21	16.46	16.64
Şubat Br <sup>-</sup>	0.03	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2.80	2.78	2.78	2.81	2.85	2.88	2.87
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	18.34	17.84	17.91	17.95	18.10	18.39	17.99

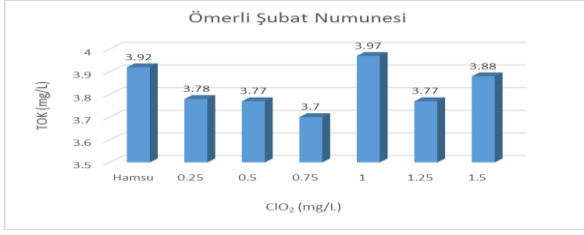
Aralık ve Şubat aylarına ait numunelere klor dioksit eklenmesi sonrasında ölçülen anyon miktarlarının, ham suda ölçülen sonuçlardan farklı olmadığı görülmüştür. Buna göre, klor dioksitin sudaki anyonlar üzerinde etkisi olmadığı sonucuna varılmıştır.

Klor dioksit konsantrasyonunun değişiminin, TOK konsantrasyonu üzerine etkisinin belirlenmesi için yapılan deneylere ait sonuçlar Şekil 12 ve 13'te verilmiştir.

Deney sonuçları, TOK konsantrasyonlarının 3.73 ile 4.26 mg/L arasında değiştiğini, buna göre de, klor dioksit miktarındaki artışın, numunedeki TOK konsantrasyonları üzerinde önemli bir etkisinin olmadığını göstermiştir.



Şekil 12: Aralık Ayı numunesinde TOK ölçüm sonuçları.



Şekil 13: Şubat Ayı numunesinde TOK ölçüm sonuçları.

## 7 Değerlendirme

Ömerli ham suyundan Aralık ve Şubat aylarında alınan numunelerde 0.25; 0.50; 0.75; 1.0; 1.25 ve 1.5 mg/L klor dioksit dozlamaları yapılarak elde edilen klorit konsantrasyonları için, [8] ve [9]'da verilen maksimum limit değerlerine göre değerlendirme yapıldığında, en uygun klor dioksit dozajının 0.75 mg/L olduğu bulunmuştur.

Klorit ve klorat konsantrasyonlarının pH'a bağlı değişimi incelendiğinde, klorit konsantrasyonlarında pH arttıkça bir artış olduğu, klorat konsantrasyonlarında ise fazla bir değişikliğin olmadığı, farklı temas sürelerinin klorit ve klorat oluşumuna etkisi hakkında yapılan çalışmada ise, klorit ve klorat konsantrasyonları için 1 sa. ve 12 sa. sonraki miktarları arasında bir değişim olmadığı gözlenmiştir.

Klor dioksitin, dezenfektan olarak mikroorganizmalar üzerindeki etkilerinin anlaşılması amacıyla literatürde yapılan birçok çalışma yer almaktadır. Büyükçekmece ham suyunda yapılan bir çalışmada, "ham suda 520 kob/100 mL toplam koliform ve 100 kob/100 mL *Escherichia coli* ölçüldüğü, 0.2 mg/L klor dioksit uygulamasında *Escherichia coli*'ler tümüyle giderilirken toplam koliform düzeyinin 9 kob/100 mL kaldığı, bu durumun, 0.2 mg/L klor dioksitin bu karakterdeki ham su için yetersiz olduğunu gösterdiği, 0.5 mg/L ve üzerindeki klor dioksit konsantrasyonlarında ise toplam koliform ile *Escherichia coli*'nin tamamen giderildiği" ifade edilmiştir [17]. Buna göre, çalışmamızda, optimum olarak seçilen 0.75 mg/L klor dioksit dozajının, bakteriyolojik giderim açısından yeterli olacağı düşünülmektedir.

Klor dioksit dozajına bağlı olarak sudaki; sülfat, klorür, nitrat, florür ve bromür gibi anyon konsantrasyonlarında önemli bir değişim olmamıştır. Ölçülen anyon konsantrasyonları ham suda ölçülen değerler civarındadır.

## 8 Teşekkür

Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisine katkı sağlayan tüm yazar ve hakemlere teşekkür ederiz.

## 9 Kaynaklar

- [1] Oğur R, Tekbaş ÖF, Hasde M. *Klorlama Rehberi-İçme ve Kullanma Sularının Klorlanması*. Ankara, Türkiye, Gülhane Asker Tıp Akademisi, 2004.
- [2] Health Canada. "Guidelines for Canadian Drinking Water Quality: Guideline Technical Document-Chlorite and Chlorate". Ontario, Canada, 4142 2008.
- [3] Gagnon GA, Rand JL, O'leary KC, Rygel AC, Chauret C, Andrews RC. "Disinfectant efficacy of chlorite and chlorine dioxide in drinking water biofilms". *Water Research*, 39(9), 1809-1817, 2005.

- [4] Deiningner RA, Ancheta A, Ziegler A. "Chlorine Dioxide". *Regional Symposium on Water Quality: Effective Disinfection*; Lima, Peru 27-29 October 1998
- [5] Hoehn RC, Shorney-Darby H, Neemann J. *White's Handbook of Chlorination and Alternative Disinfectants*. 5<sup>th</sup> ed. Canada, John Wiley & Sons, 2010.
- [6] Yang X, Guo W, Lee W. "Formation of disinfection byproducts upon chlorine dioxide peroxidation followed by chlorination or chloramination of natural organic matter". *Chemosphere*, 91(11), 1477-1485, 2013.
- [7] Ellenberger CS. Water Quality Impacts of Pure Chlorine Dioxide Pretreatment at The Roanoke County (Virginia) Water Treatment Plant. MSc Thesis, The Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, Virginia, 1999.
- [8] United States Environmental Protection Agency. "Alternative Disinfectants and Oxidants Guidance Manual". Washington, DC, USA 815-R-99014, 1999.
- [9] World Health Organization "Chlorite and Chlorate in Drinking-Water Background Document for Development of WHO Guidelines for Drinking-Water Quality", Geneva Switzerland 05.08/86 2005.
- [10] Katz A, Narkis N. "Removal of chlorine dioxide disinfection by products by ferrous salts". *Pergamon*, 35(1), 101-108, 2001.
- [11] Hsu M, Wu MY, Huang T, Liao CH. "Efficacy of chlorine dioxide disinfection to non-fermentative gram-negative bacilli and non-tuberculous mycobacteria in a hospital water system". *Journal of Hospital Infection*, 93(1), 22-28, 2016.
- [12] Korn C. Development of Chlorine Dioxide-Related By-Product Models for Drinking Water Treatment. MSc Thesis, University of Toronto, Department of Civil Engineering, Canada, 1998.
- [13] Rook JJ. "Formation of haloforms during chlorination of natural waters". *Water Treatment and Examination*, 23, 234-243, 1974.
- [14] Gates DJ. *The Chlorine Dioxide Handbook*. 2<sup>nd</sup> ed. Water Disinfection Series, AWWA, Philadelphia, USA, 1998.
- [15] Hofmann R, Andrews RC, Ye Q. "Comparison of spectrophotometric methods for measuring chlorine dioxide in drinking water". *Environmental Technology*, 19(8), 761-773, 1998.
- [16] Avşar E. İstanbul Yüzeysel Su Kaynaklarındaki Doğal Organik Maddelerin Kimyasal ve Fiziksel Fraksiyon Dağılımlarının İncelenmesi ve Fraksiyonların DYÜ Oluşumundaki Etkinliklerinin Belirlenmesi. Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye, 2013.
- [17] Çakmakçı M. "Büyükçekmece İşletme Müdürlüğü'nde Klor Dioksitin Dezenfektan Olarak Kullanılabilirliğinin Araştırılması Projesi". İSKİ Su Arıtma Daire Başkanlığı İstanbul, Türkiye, 2010.
- [18] TC. Sağlık Bakanlığı. "İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkındaki Yönetmelik". Ankara, Türkiye, 17 Şubat 2005 tarih ve 25730 Sayılı Resmi Gazete, 2005.