

**T.C.
SÜLEYMAN DEMİREL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜZME HAVUZLARINDAKİ İNSAN VÜCUT ATIKLARININ
ADSORPLANABİLİR ORGANİK HALOJEN OLUŞUMUNA ETKİSİ**

Büşra ÖZGE

**Danışman
Doç. Dr. Bilgehan İlker HARMAN**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
ISPARTA – 2019**



©2019 [Büşra ÖZGE]

TEZ ONAYI

Büşra ÖZGE tarafından hazırlanan "**Yüzme Havuzlarındaki İnsan Vücut Atıklarının Adsorplanabilir Organik Halojen Oluşumuna Etkisi**" adlı tez çalışması aşağıdaki jüri üyeleri önünde Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı**'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak başarı ile savunulmuştur.

Danışman

Doç. Dr. Bilgehan İlker HARMAN
Süleyman Demirel Üniversitesi



Jüri Üyesi

Prof. Dr. Nevzat Özgü YİĞİT
Süleyman Demirel Üniversitesi



Jüri Üyesi

Dr. Öğr. Üyesi Hüseyin YAZICI
Isparta Uygulamalı Bilimler Üniversitesi



Enstitü Müdürü

Doç. Dr. Şule Sultan UĞUR

TAAHHÜTNAME

Bu tezin akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını ve kullanılan tüm literatür bilgilerinin referans gösterilerek tezde yer aldığını beyan ederim.

Büşra ÖZGE

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Büşra Özge', with a stylized flourish at the end.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
İÇİNDEKİLER.....	i
ÖZET	ii
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	v
ÇİZELGELER DİZİNİ	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	vii
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Motivasyon ve Amaç	1
1.2. Kapsam.....	3
2. KAYNAK ÖZETLERİ.....	5
2.1. Yüzme Havuzlarındaki Mikrobiyal Tehlikeler	5
2.2. Yüzme Havuzlarında Dezenfeksiyon	6
2.3. Yüzme Havuzlarında Dezenfeksiyon Yan Ürünü Oluşumu.....	7
2.3.1. Adsorplanabilir organik halojenler	12
2.4. Kapalı Yüzme Havuzlarında DYÜ Düzenlemeleri.....	13
2.5. Yüzme Havuzu Sularında AOX Öncüleri.....	17
2.5.1. Doğal organik maddeler	17
2.5.2. İnsan vücut atıkları (İVA)	18
2.5.3. Kişisel bakım ürünleri (PCP'ler).....	22
2.6. Dezenfeksiyon Yan Ürünlerinin Epidemiyolojik Çalışmaları ve Sağlık Etkileri	26
3. MATERYAL VE METOT	30
3.1. Model Havuz Suyu Çözeltilerinin Hazırlanması.....	30
3.2. Numunelerin Klorlanması	31
3.3. Kullanılan Kimyasallar	32
3.4. Analitik Yöntemler	32
3.4.1. Toplam organik karbon (TOK)	32
3.4.2. pH.....	33
3.4.3. Sıcaklık	34
3.4.4. Bakiye klor ölçümü.....	34
3.4.5. Adsorplanabilir organik halojen ölçümü	35
4. ARAŞTIRMA BULGULARI.....	36
4.1. pH'nın AOX Oluşumuna Etkisi	36
4.1.1. Farklı pH'lardaki İVA bileşenlerinin AOX oluşumuna etkisi	36
4.1.2. Farklı pH'lardaki İVA karışımlarının AOX oluşumuna etkisi	45
4.2. Sıcaklığın AOX Oluşumuna Etkisi.....	48
4.2.1. Farklı sıcaklıktaki İVA bileşenlerinin AOX oluşumuna etkisi	48
4.2.2. Farklı sıcaklıklardaki İVA'ların AOX oluşumuna etkisi	58
5. SONUÇ ve ÖNERİLER.....	61
KAYNAKLAR	63
ÖZGEÇMİŞ.....	80

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

YÜZME HAVUZLARINDAKİ İNSAN VÜCUT ATIKLARININ ADSORPLANABİLİR ORGANİK HALOJEN OLUŞUMUNA ETKİSİ

Büşra ÖZGE

Süleyman Demirel Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Bilgehan İlker HARMAN

Yüzme havuzu kullanıcılarından kaynaklanan organik ve inorganik kirliliklerin suya geçişi kaçınılmazdır. Havuz suyunda, yüzücüler tarafından gelen organik madde girişi yani insan vücut atıkları (örneğin ter ve idrar bileşenleri, deri parçaları, saç, mikroorganizmalar, güneş kremleri, kozmetikler ve diğer ürünler) bulunmaktadır. Yüzme havuzlarında dezenfeksiyon işlemi ve kullanılan dezenfektan önemlidir. Klor, yüzme havuzlarının dezenfeksiyonunda en çok tercih edilen ve kullanılan dezenfektandır. İnsan kaynaklı organik yüklemelerin klor ile dezenfeksiyonu sonucunda havuz suyunda istenmeyen organik halojenli yan ürünler oluşmaktadır. Yüzme havuzunda oluşan organik halojenli yan ürünlerin belirlenmesinde, adsorplanabilir organik halojen (AOX) ölçümü yardımcı olmaktadır.

Yapılan bu tez çalışmasında yüzme havuzlarındaki 3 farklı İVA karışımının (İVA(G), İVA(J), İVA(B)) ve İVA'yı oluşturan bileşenlerin farklı sıcaklık ve farklı pH değerlerinde AOX oluşumuna etkisi araştırılmıştır. Farklı pH değerlerindeki İVA karışımlarının ve bileşenlerinin AOX sonuçları incelendiğinde, pH'ın artmasıyla farklı trendler sergilemiştir. Bazı İVA bileşenlerinde pH'ın artmasıyla AOX oluşumunda artma, bazılarında ise pH'ın artmasıyla AOX oluşumunda azalma gözlemlenmiştir. Farklı sıcaklık değerlerindeki AOX sonuçları incelendiğinde ise, sıcaklığın artmasıyla AOX oluşumu üzerinde artma eğiliminde olduğu ifade edilebilir. Tüm sonuçlar incelendiğinde AOX parametresinin pH'dan ve sıcaklıktan etkilendiği söylenebilir. Bu bağlamda yüzme havuzlarında ölçülecek AOX, dezenfeksiyon yan ürünlerinin kabaca miktarını bildiren bir gösterge parametresi olduğu sonucuna varılabilir.

Anahtar Kelimeler: Adsorplanabilir organik halojenler, insan vücut atıkları, pH, sıcaklık, yüzme havuzu.

2019, 80 sayfa

ABSTRACT

M.Sc. Thesis

EFFECT OF BFAS ON ADSORBABLE ORGANIC HALOGENS

Büşra ÖZGE

**Süleyman Demirel University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Environmental Engineering**

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Bilgehan İlker HARMAN

It is inevitable that the organic and inorganic pollution caused by the swimming pool users will pass into the water. In the pool water, there is the input of organic matter from the swimmers, i.e. human body wastes (e.g. sweat and urine components, skin fragments, hair, microorganisms, sun creams, cosmetics and other products). Disinfection process and disinfectant used in swimming pools are important. As a result of disinfection of human organic loads with chlorine, unwanted organic halogenated by-products are formed in the pool water. Adsorption of organic halogen (AOX) is helpful in the determination of organic halogenated by-products formed in the swimming pool.

In this thesis, the effect of 3 different BFA mixtures (BFA(G), BFA(J), BFA(B)) and components of BFA on AOX formation at different temperatures and pH values were investigated. When the AOX results of the BFAs and their components at different pH values were examined, they showed different trends with increasing pH. Some BFA components showed increased AOX formation with increasing pH, while others decreased AOX formation with increasing pH. When the results of AOX at different temperature values it can be stated that the temperature tends to increase over AOX formation with increasing temperature. When all the results are examined, it can be said that AOX parameter is affected by pH and temperature. In this context, it can be concluded that the AOX to be measured in swimming pools is an indicator parameter that indicates the roughly amount of disinfection by-products.

Keyword: Adsorbable organic halogens, body fluid analogues, pH, temperature, swimming pool.

2019, 80 pages

TEŞEKKÜR

Tez çalışması sırasında her türlü bilgi ve deneyimleri ile yardımlarını esirgemeyen danışman hocam Doç. Dr. Bilgehan İlker HARMAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Tezimin her aşamasında maddi manevi her koşulda yanımda olan ve yardımlarını esirgemeyen en büyük destekçilerim babam Selçuk ÖZGE, annem Ayla ÖZGE ve kardeşim Esra ÖZGE'ye sonsuz sevgi, teşekkür ve minnetlerimi sunarım. Onlara sahip olduğum için çok mutluyum.

Laboratuvar çalışmalarımda yardımını ve desteğini esirgemeyen Dr. Qahtan ADNAN ALİ'ye teşekkür ve minnetlerimi sunarım.

Yüksek lisansa başladığım günden bu yana desteklerini esirgemeyen ve yanımda olan değerli arkadaşlarım Mihrace FİLİZ AYDIN, Saadet ACAR, Betül ÇÖLEMEN YALÇIN, Yasemin ANILGAN, Merve YETER, Nur CEYLAN, Aylin FARUKOĞLU, Tuğba AKSOY, Ömer Faruk ERSOY, Erdinç KILINÇ ve Barış VURAL'a en içten sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar içerisinde ve dışarısında yardımlarını, bilgilerini ve desteklerini esirgemeyen arkadaşlarım Muhammed Talha AYDIN, Mert MİNAZ, Emre DEMİREL, Yasin ÇÖL, Ekin EKE, Elif ŞİMŞEK ve Ayşe DAL'a teşekkürlerimi sunarım.

Büşra ÖZGE
ISPARTA, 2019

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 3.1 TOC-L CPH Shimadzu cihazı.....	33
Şekil 3.2. Hanna Instruments HI 2211 ph/ORP Meter cihazı.....	33
Şekil 3.3. Nüve EN 500 etüv.....	34
Şekil 3.4. Analytik Jena Multi X 2500 cihazı	35
Şekil 4.1. 27 °C'de pH'nın Üre için AOX/TOK oluşumuna etkisi	39
Şekil 4.2. 27 °C'de pH'nın Laktik asit için AOX/TOK oluşumuna etkisi	40
Şekil 4.3. 27 °C'de pH'nın Ürik asit için AOX/TOK oluşumuna etkisi	40
Şekil 4.4. 27 °C'de pH'nın Albumin için AOX/TOK oluşumuna etkisi	41
Şekil 4.5. 27 °C'de pH'nın Glisin için AOX/TOK oluşumuna etkisi.....	41
Şekil 4.6. 40 °C'de pH'nın Kreatinin için AOX/TOK oluşumuna etkisi	42
Şekil 4.7. 40 °C'de pH'nın Ürik asit için AOX/TOK oluşumuna etkisi	42
Şekil 4.8. 40 °C'de pH'nın Laktik asit için AOX/TOK oluşumuna etkisi	43
Şekil 4.9. 40 °C'de pH'nın Histidin için AOX/TOK oluşumuna etkisi	43
Şekil 4.10. 27 °C'de pH'nın İVA (J) için AOX/TOK oluşumuna etkisi	47
Şekil 4.11. Sıcaklığın İVA bileşenleri için AOX/TOK oluşumuna etkisi (pH 6)	51
Şekil 4.12. Sıcaklığın İVA bileşenleri için AOX/TOK oluşumuna etkisi (pH 7)	52
Şekil 4.13. Sıcaklığın İVA bileşenleri için AOX/TOK oluşumuna etkisi (pH 8)	53
Şekil 4.14. Kreatinin farklı sıcaklıktaki AOX/TOK değişimi	54
Şekil 4.15. Lisinin farklı sıcaklıktaki AOX/TOK değişimi	54
Şekil 4.16. Hippurik asitin farklı sıcaklıktaki AOX/TOK değişimi.....	55
Şekil 4.17. Glutamik asitin farklı sıcaklıktaki AOX/TOK değişimi	56
Şekil 4.18. Aspartik asitin farklı sıcaklıktaki AOX/TOK değişimi	57

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 2.1. US EPA ve EU MKS ve WHO Düzenlenmiş DYÜ Standartları	8
Çizelge 2.2. İVA bileşenleri ve moleküler yapısı	21
Çizelge 3.1. İnsan vücut atığı bileşenleri (Kanan ve Karanfil, 2011)	31
Çizelge 4.1. 27 °C'de pH'nın AOX/TOK oluşumuna etkisi	37
Çizelge 4.2. 40 °C'de pH'nın AOX/TOK oluşumuna etkisi	38
Çizelge 4.3. 27 °C'de pH'nın AOX/TOK oluşumuna etkisi	46
Çizelge 4.4. 40 °C'de pH'nın AOX/TOK oluşumuna etkisi	46
Çizelge 4.5. pH 6 'da sıcaklığın AOX/TOK oluşumuna etkisi	49
Çizelge 4.6. pH 7'de sıcaklığın AOX/TOK konsantrasyonlarına etkisi	49
Çizelge 4.7. pH 8'de sıcaklığın AOX/TOK konsantrasyonlarına etkisi	50
Çizelge 4.8. pH 6 'da sıcaklığın AOX/TOK oluşumuna etkisi	58
Çizelge 4.9. pH 7 'de sıcaklığın AOX/TOK oluşumuna etkisi	58
Çizelge 4.10. pH 8 'de sıcaklığın AOX/TOK oluşumuna etkisi	59

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

AOX	Adsorplanabilir organik halojen
DCAA	Dikloroasetik asit
DCAcAm	Dikloroasetamid
DCAN	Dikloroasetonitril
DOM	Doğal organik madde
DYÜ	Dezenfeksiyon yan ürünü
HAA	Haloasetik asit
HAN	Haloasetonitril
HCl	Hidroklorik asit
HNM	Halonitrometan
İVA	İnsan vücut atıkları
İVA (B)	Borgmann-Strahsen tarafından önerilen insan vücut atığı (2003)
İVA (G)	Goeres ve arkadaşları tarafından insan vücut atığı (2004)
İVA (J)	Judd ve Bullock tarafından önerilen vücut sıvısı analoğu (2003)
KH₂PO₄	Potasyum dihidrojen fosfat
MKS	Maksimum kirletici seviyesi
N-DYÜ	Azotlu dezenfeksiyon yan ürünleri
NaClO	Sodyum hipoklorit
Na₂HPO₄	Disodyum hidrojen fosfat
PCP	Kişisel bakım ürünleri
SC DHEC	Güney Carolina sağlık ve çevre kontrolü bölümü
TCAA	Trikloroasetik asit
TCM	Triklorometan (kloroform)
TCNM	Trikloronitrometan (kloropikrin)
THM	Trihalometan
TN	Toplam azot
TOK	Toplam organik karbon
USEPA	Amerika çevre koruma ajansı
UV	Ultraviyole ışığı
WHO	Dünya sağlık örgütü

1. GİRİŞ

1.1. Motivasyon ve Amaç

Yüzme dünya çapında egzersiz ve eğlence için yaygın olarak spor haline gelmiş popüler bir aktivitedir. İnsan sağlığı için faydalıdır ve her yaştan insanlar için bazı avantajlara sahiptir. Yüzme havuzları çoğunlukla kapalı ve açık yüzme havuzları da dahil olmak üzere ortak kullanım alanlarında, otellerde, kaplıcalarda ve özel evlerde bulunabilir.

Yüzme havuzu sularının mikrobiyal güvenliği yüzme aktivitelerinin artan popülaritesi ve bununla bağlantılı sağlık yan etkileri nedeniyle giderek önemli bir konu haline gelmektedir (Yang vd., 2018). Yüzücüler arasındaki hastalıkların ve mikrobiyal patojenlerin neden olduğu enfeksiyonların önlenmesi için yüzme havuzlarının dezenfeksiyonu önemlidir.

Yüzme havuzlarının dezenfeksiyonunda en yaygın dezenfektan olarak klor tercih edilirken bunun yanında kloramin, ozon, klor dioksit ve ultraviyole radyasyonu (UV) vb. dezenfektan/yöntemler de etkin bir biçimde kullanılmaktadır. Klorlama, suya bulaşan hastalıkların yüzme havuzlarında yayılmasını önlemek için kullanılır. Havuz suyunda, dolum suyundan gelen doğal organik maddeler (DOM) ve havuz suyunun devridaimi ile birlikte yüzücüler tarafından gelen organik madde girişi yani insan vücut atıkları (İVA) (örneğin ter ve idrar bileşenleri, deri parçaları, saç, mikroorganizmalar, güneş kremleri, kozmetikler ve diğer ürünler) bulunmaktadır. İnsan vücudundaki atıklar esas olarak idrar, ter, kir, tükürük, vücut hücreleri (cilt hücreleri, saç) ve losyonlardan (güneş kremi, kozmetik, sabun kalıntıları vb. sentetik kimyasal maddeler) oluşur. Özellikle amonyak, üre, çeşitli amino asitler (örneğin arginin), kreatinin, sitrik asit, ürik asit, glukonik asit ve sodyum klorür gibi idrar ve ter bileşenleri yüzücüler tarafından suya salınan başlıca bileşenlerdir (Barbot ve Moulin, 2008; Anipsitakis vd., 2008). Büyük miktarlarda insan vücut atıklarını toplamak ve muhafaza etmek mümkün olmadığından, yüzücü vücut atıklarını simüle etmek için literatürde farklı İVA tarifleri önerilmiştir (Borgmann-

Strahsen, 2003; Judd ve Bullock, 2003; Goeres vd., 2004). Bütün bu kirletici organik maddelerin klor ile dezenfeksiyonu sonucunda havuz suyunda istenmeyen organik halojenli yan ürünler (DYÜ) oluşmaktadır.

DYÜ'ler ilk içme suyunda rapor edilmiş ve şimdiye kadar içme suyunda yaklaşık 700 farklı DYÜ türü tespit edilmiştir (Richardson ve Postigo, 2016) ve 100'den fazlası yüzme havuzunda bulunmuştur (Richardson vd., 2010). Trihalometanlar (THM'ler) ve haloasetik asitler (HAA'lar) hala yüzme havuzlarında araştırılan en belirgin DYÜ'lerdir (Teo vd., 2015). THM'ler ve HAA'lar genellikle klorlu sularda (Nieuwenhuijsen vd., 2000) saptanırken, bromlu DYÜ'ler ozonlama sırasında da tespit edilir (Glaze, 1986). Dünyadaki yüzme havuzu sularındaki DYÜ düzenlemeleri, sadece analiz edilen THM'ler ve bağlı klor üzerine odaklanmıştır. Bununla birlikte, son araştırmalar siyanojen halojenürler, HAA'lar ve haloasetonitriller (HAN'lar) gibi diğer klorlu moleküllerin, havuz suyunda çok daha ilişkili DYÜ'ler olduğunu, bunların doğrudan kanser riskine bağlı olduğunu ve genellikle düzenlenmiş DYÜ'lerden daha toksik olduğunu göstermektedir (Glauner vd., 2005; Zwiener vd., 2007). Geçmiş çalışmalar, yüzme havuzlarında DYÜ'lerinin oluşumu hakkında temel bilgileri vermektedir. Ancak, DYÜ'lerin daha iyi anlaşılması için çok daha fazlasına ihtiyaç vardır. Yüzme havuzlarındaki suda ve havada, DYÜ'lerin oluşumundaki bazı önemli sorunlar günümüze kadar anlaşılabilmiştir. Günümüze kadar bu konu yeterince araştırılmamıştır. Farklı çalışmalar; analizlerde farklı metodlar kullanarak DYÜ'leri rapor etmiştir.

Dezenfeksiyon sonucu oluşan halojenli yan ürünlerin belirlenmesi için adsorplanabilir organik halojen (AOX) ölçüm parametresi kullanılabilir (Richardson ve Postigo, 2012). AOX'un sadece %50'si, tipik klorlama koşulları altında bireysel bilinen halojenli yan ürünlerden kaynaklanmaktadır (Hua ve Reckhow, 2007). Johnson ve Jensen (1986), izole edilmiş fulvik asitin monokloraminasyonundan ve klorlanmasından üretilen AOX üzerinde çalışmışlar ve kloraminlemeden kaynaklanan AOX'un daha hidrofilik olduğunu ve klor tarafından üretilen AOX'den daha yüksek bir moleküler ağırlığa sahip olduğunu bulmuşlardır. Hua ve Reckhow (20007), hidrofobisite ve molekül boyutuna dayanan AOX öncülerini incelemiş ve monokloraminin klora göre

daha yüksek moleküler ağırlıklı AOX ürettiğini göstermiştir (Hua ve Reckhow, 2007).

AOX, ölçülen bileşiklerin kimyasal kimliklerine ve miktarlarına bakılmaksızın su numunelerinde bulunan toplam AOX konsantrasyonunu sağlayan analitik olarak tanımlanmış bir parametredir. Başka bir deyişle, AOX, belirli analitik şartlar altında ($AOX = AOI + AOB r + AOCl$) belirlenen organik bileşiklere kimyasal olarak bağlanan klor, brom ve iyot miktarı olarak tanımlanır. AOX, bir su numunesinde toplam halojenli organik madde miktarını tahmin etmek için önemli bir parametredir. AOX testiyle birlikte belirlenen kirleticiler arasında, klorlu asetik asitler, kloroasetil grupları, klorlanmış çözücüler, klorobenzenler, klorfenoller, dioksinler, PCB'ler ve çok sayıda klor içeren pestisitler (atrazin, diklorprop vb.) bulunur. AOX olarak ölçülen, halojenli organik bileşikler arasında, spesifik laboratuvar analizleriyle tanımlanamayan önemli bir kısım olduğu bilinmektedir.

Literatür taraması sırasında İVA karışımlarının (İVA(G), Goeres vd. tarafından önerilen İVA; İVA(J), Judd ve Bullock tarafından önerilen İVA; İVA(B), Borgmann-Strahsen tarafından önerilen İVA) ve karışımı oluşturan bileşenlerinin (üre, kreatinin, ürik asit, laktik asit, albumin, glukuronik asit, sitrik asit, histidin, hippurik asit, glutamik asit, aspartik asit, glisin, lisin) klorlanmasıyla oluşan AOX ile ilgili çalışmalar oldukça sınırlı olup yapılan bu çalışmanın literatüre önemli katkılar sunacağı öngörülebilir. Bu tez çalışmasında simüle edilmiş yüzme havuzu sularında AOX oluşum potansiyeli test edilecektir ve İVA karışımlarının ve İVA'ları oluşturan bileşenlerinin farklı sıcaklık ve pH değerlerinde AOX oluşumuna etkisi belirlenmeye çalışılacaktır.

1.2. Kapsam

Yüksek lisans tez çalışma kapsamı aşağıda özetlenmiştir:

- Yüzme havuzu suları, yüzme havuzu sularının dezenfeksiyonu ve dezenfeksiyon sonrası oluşan DYÜ'ler, AOX, AOX öncüleri ve İVA'lar hakkında literatür bilgilerinin detaylı çalışması yapılmıştır.

- Deney alışmalarında İVA(G), İVA(J), İVA(B) karışımları ve İVA bileşenleri ile model havuz suyu hazırlanarak kullanılmıştır.
- İVA(G), İVA(J), İVA(B) karışımları ve İVA bileşenlerinin farklı pH ve sıcaklık değerlerindeki AOX oluşumuna etkisi araştırılmıştır.



2. KAYNAK ÖZETLERİ

2.1. Yüzme Havuzlarındaki Mikrobiyal Tehlikeler

Yüzme dünya çapında egzersiz ve eğlence için popüler bir aktivitedir ve günümüzde her yaştan insanın fizibilitesi ve fiziksel kabiliyeti nedeniyle en popüler etkinliklerden biridir. Yüzme sadece eğlence sağlamakla kalmaz aynı zamanda sağlık açısından yararları da vardır (Zwiener vd., 2006). ABD'de 368 milyondan fazla kişi her yıl yaklaşık 250.000 kamu yüzme havuzunu, Almanya'da da her yıl 300 milyondan fazla insan havuzları ziyaret etmektedir. İngiltere'de, yetişkinlerin (>15 yaş) yaklaşık % 36'sı haftada en az bir kez yüzme havuzlarını ziyaret etmektedir (Wang, 2011).

Havuz aktiviteleri sırasında, insan maddeleri (örneğin, deri partikülleri, ter, idrar, fekal-dışkı ve saç) ve kişisel bakım ürünleri (PCP'ler, örneğin güneş kremi, vücut losyonu, şampuanlar ve diğer kozmetik ürünler) yüzme havuzu sularını kirletebilir. Açık havuzlar için, ek kirleticiler çevre ortamındaki veya yağmur suyundaki yaprak ve tozlardan gelmektedir. Bu kirletici maddeler, bakteriler, virüsler ve protozoa dahil olmak üzere, gastroenterit ve dermatit gibi bazı hastalıklar veya semptomlarla sonuçlanabilecek patojenler taşıyabilmektedir (Craun vd., 2005). Hastalık Kontrol ve Önleme Merkezleri (CDC) ve Çevre Koruma Ajansı (EPA), Amerika Birleşik Devletleri'nde su kaynaklı salgınlar ve bu salgınların nedenleri üzerinde 30 yıllık bir süveyans programı yürütmüştür. 1971'den 2000'e kadar olan izleme döneminde, yüzme havuzları ile birlikte 11.000'i aşkın hastalık vakası ve 70'i su kaynaklı salgın ortaya çıkmıştır (Craun vd., 2005).

Havuzlar ve benzeri ortamlarla ilgili salgınların çoğu, dezenfeksiyon uygulanmadığı veya yetersiz olduğu için meydana gelmiştir. Havuz suyuna veya çevreye fekal olmayan insan atılımı (gözyaşı) da aynı zamanda patojenik organizmaların potansiyel bir kaynağıdır (WHO, 2006). Yüzme havuzuna bağlı salgın hastalıklar nispeten azdır ve bu salgın hastalıklar virüslere, bakterilere, protozoalara ve mantarlara bağlanmıştır. Patojenler (özellikle bakteriler) havuz

suyuna kullanıcılardan dökülebildiği gibi hem yüzey hem de kirli su yoluyla da bulaşabilir. Ek olarak, bazı serbest yaşayan su bakteri ve amipleri, jakuzide, doğal kaplıca sularında, havuzda, jakuzi bileşenlerinde veya tesislerde (ısıtma, havalandırma ve klima sistemleri dahil) çeşitli solunum, dermal, merkezi sinir sistemi enfeksiyonlarına veya hastalıklarına neden olabilecekleri bir noktaya kadar tesis içindeki diğer ıslak yüzeylerde büyüyebilir. Kirlenmeye yatkın tesislerde yüzeylerin sık sık temizlenmesi ve dezenfeksiyonu, hastalıkların yayılmasını azaltabilir (WHO, 2006).

2.2. Yüzme Havuzlarında Dezenfeksiyon

Havuz suyu içindeki virüslerin ve bakterilerin kontrolü, genellikle filtrasyon, klor veya diğer dezenfektanların en iyi şekilde uygulanması gibi işlemlerle gerçekleştirilir (WHO, 2006). Her ne kadar çeşitli dezenfektanlar yüzme havuzlarında dezenfeksiyon için kullanılabilirler de, klor, kullanılabilirliği, düşük maliyeti, etkinliği ve kalıcı dezenfeksiyon etkisi olmayan diğer dezenfeksiyon yöntemlerinin (örneği UV ışığı) aksine sürekli kalıntı sağlama kabiliyeti nedeniyle en yaygın kullanılan dezenfektandır (Judd ve Black, 2000; Thacker ve Nitnaware, 2003; Glauner vd., 2005; Zwiener vd., 2007). Klor bazlı dezenfektanlar olarak havuz suyuna klor gazı (Cl_2), sodyum hipoklorit (NaClO) ve kalsiyum hipoklorit ($\text{Ca}(\text{ClO})_2$) verilmektedir (WHO, 2006). Uygulama şekli (gaz, sıvı veya katı) ne olursa olsun, klor suya ilave edildiğinde, hipokloröz asit (HOCl) ve hipoklorit iyonları (OCl^-) oluşturur. HOCl ve ClO^- arasındaki denge pH ve sıcaklığa bağlıdır. Bazı yüzme havuzlarında klor, suya eklenen sodyum klorürden elektrokimyasal olarak üretilir. (Kanan, 2010).

Dünya Sağlık Örgütü (WHO) standartlarına (WHO, 2006) göre, normal sıcaklık havuzlarında ve sıcak su havuzlarında sırasıyla 3 mg/L ve 5 mg/L'ye kadar serbest klor konsantrasyonlarının korunması önerilmektedir. WHO standartları aynı zamanda iyi bir sirkülasyon ve seyreltmeye sahip bir yüzme havuzu için 1 mg/L'lik serbest klor konsantrasyonunu da içermektedir (Erdinger vd., 2005; WHO, 2006; Zwiener vd., 2007). Yüzme havuzu suyunda tutulması gereken serbest klor artıkları tüm dünyada ve hatta ABD'deki farklı eyaletlerde

değişkendir. Almanya'da, DIN 19643'ün gerektirdiği serbest klor konsantrasyonları havuz suyunda 0,3 ila 0,6 mg/L arasında ve kaplıcalarda (spa küvetleri) 0,7 ile 1 mg/L arasında değişmektedir (Erdinger vd., 2005; Uhl ve Hartmann, 2005; Zwiener vd., 2007). ABD, İngiltere ve Avustralya'da, standartlar 1 ile 5 mg/L arasında değişen çok daha yüksek serbest klor konsantrasyonları gerektirir (Uhl ve Hartmann, 2005; SC DHEC, 2007). Güney Carolina Sağlık ve Çevre Kontrolü Bölümü (SC DHEC) 25 Mayıs 2007 tarihinde yayınlanan 61-51 numaralı halka açık yüzme havuzu düzenlemeleri, 1-5 mg/L aralığında serbest klor konsantrasyonlarının korunması gerektiğini bildirmiştir (SC DHEC, 2007).

Klor esaslı dezenfeksiyon hala Kuzey Amerika'da yüzme havuzu dezenfeksiyonu için en yaygın teknik olmasına rağmen, DYÜ'lerin oluşumundaki farkındalığın artması yüzme havuzu suyunun güvenliği konusunda gittikçe artan endişeleri doğurmuştur. Yüzme havuzları, yüzmenin olumlu yönlerini korumak ve yüzme ile ilişkili hastalıkları önlemek için yeterli dezenfeksiyonu sürdürürken DYÜ oluşumunu en aza indirmelidir (Lee vd., 2009). DYÜ oluşumunu klor temelli dezenfeksiyondan kaçınmak veya en aza indirmek için daha sağlıklı ve daha etkili klora alternatifler aranmıştır. Bu nedenle, klorla dezenfeksiyonun yanı sıra, ozon (Richardson vd., 1999), ultraviyole (UV) radyasyon (Craik vd., 2001) ve elektrokimyasal olarak üretilen karışık oksidanları içeren çeşitli dezenfeksiyon teknolojileri (EGMO'lar) piyasada halihazırda mevcuttur (Patermarakis ve Fountoukidis, 1990).

2.3. Yüzme Havuzlarında Dezenfeksiyon Yan Ürünü Oluşumu

Dezenfeksiyon, yüzme havuzlarındaki mikrobiyal aktiviteyi kontrol etmek için kritik bir yöntem olmakla birlikte, istenmeyen önemli sonuçları da bulunmaktadır. Havuz suyunun dezenfeksiyonunda kullanılan dezenfektanlar, kaynak suyunda bulunan DOM'lar ve idrar, ter, ölü cilt, saç, tükürük ve kişisel bakım ürünleri gibi yüzücü girdileriyle reaksiyona girerek DYÜ'leri oluşturmaktadırlar (Kim vd., 2002; Chowdhury vd., 2014). Şimdiye kadar içme suyunda yaklaşık 700 farklı DYÜ türü tespit edilmiştir (Richardson ve Postigo,

2016) ve 100'den fazla yüzme havuzunda bulunmuştur (Richardson vd., 2010). THM'ler ve HAA'lar hala yüzme havuzlarında araştırılan en belirgin DYÜ'lerdir (Teo vd., 2015). THM'ler ve HAA'lar genellikle klorlu sularda (Nieuwenhuijsen vd., 2000) saptanırken, bromlu DYÜ'ler ozonlama sırasında da tespit edilir (Glaze, 1986). Bugüne kadar, yüzme havuzlarında tanımlanan DYÜ'ler, THM'leri, iyodo-THM'leri, haloasetatları, HAA'ları, haloasitleri, halodiasitleri, haloaldehitleri, halonitrilleri, HAN'ları, haloketonları, halopirrolleri, halometanları, halonitrometanları (HNM), bromat, haloamitler, haloalkoller, nitrozaminler, bağlı klor, halofuranonlar (Richardson vd., 2012), halofenoller (Xiao vd., 2012) ve halobenzokinonları (HBQs) (Wang vd., 2013) içerir. Bu göz korkutucu sayıya rağmen, şu anda US EPA Dezenfektanları/DYÜ Kuralı kapsamında sadece 11 DYÜ (dört THM, beş HAA, bromat ve klorit) düzenlenmektedir ve maksimum kirletici seviyeleri (MKS) Çizelge 2.1'de gösterilmektedir (Karanfil vd., 2008).

Çizelge 2.1. US EPA ve EU MKS ve WHO tarafından Düzenlenmiş DYÜ Standartları (US EPA, 2006; EU Directive 98/83/EC; WHO, 2003)

Dezenfeksiyon Yan Ürünü	US EPA MKS $\mu\text{g/L}$	AB MKS $\mu\text{g/L}$	WHO Guideline $\mu\text{g/L}$
THM ₄	80	100	
Kloroform			300
Bromodiklorometan			60
Dibromoklorometan			100
Bromoform			100
HAA ₅	60		
Monokloroasetik asit	70		
Dikloroasetik asit	0		50
Trikloroasetik asit	20		100

Yüzme havuzu suyunda DYÜ konsantrasyonlarını etkileyen en önemli faktörlerden bazıları şunlardır: kaynak su kalitesi (genellikle belediye içme suyu), klor dozu, mevcut organik veya inorganik öncüllerin türü (Lahl vd., 1981; Kim vd., 2002; LaKind vd., 2010), pH (Hansen vd., 2012), sıcaklık (Chu ve Nieuwenhuijsen, 2002; Kanan ve Karanfil, 2011; Simard vd., 2013), dezenfektan

tipi (Lee vd., 2009; Richardson vd., 2010; Weng vd., 2012), yüzücülerin sayısı (Aggazzotti vd., 1990, Aggazzotti vd., 1995; Chu ve Nieuwenhuijsen, 2002), yüzücülerden kaynaklanan türbülans, püskürtücüler, çeşmeler, su kaydırakları, dalga havuzları ve su/hava jetleri gibi su özelliklerinin varlığı (Hery vd., 1995; Aggazzotti vd., 1998; Kristensen vd., 2010; Daiber vd., 2016) ve havuz türü; eğlence vs rekreasyon havuzları (Hery vd., 1995), kaplıcalar vs havuzlar (Daiber vd., 2016).

Kloroform, bromodiklorometan (BDCM), dibromoklorometan (DBCM) ve bromoform gibi THM'ler en yoğun olarak incelenen DYÜ'lerdir. İçilen suya kıyasla klorlanmış yüzme havuzu suyunda çok daha yüksek konsantrasyonda mevcut bulunmuştur (Chu ve Nieuwenhuijsen, 2002; Erdinger vd., 2004). Beech vd. 1980'de yüzme havuzu suyundaki ilk raporundan beri, THM'ler dünya genelinde yüzme havuzunda yaygın olarak ölçülmüştür (Aggazzotti ve Predieri, 1986; Aggazzotti vd., 1990; Chu ve Nieuwenhuijsen, 2002). Havuz suyundaki THM oluşumunun geniş bir şekilde tanımlanmasının yanı sıra HAA'lar (Judd ve Black, 2000; Li ve Blatchley, 2007; Zwiener vd., 2006) ve nitrozaminler (Walse ve Mitch, 2008) yüzme havuzlarında da rapor edilmiştir. Kanserojenik potansiyelleri nedeniyle giderek daha fazla kaygı uyandırmaktadırlar (Nieuwenhuijsen vd., 2000; EPA). THM'lerle karşılaştırıldığında, HAA'lar ve nitrozaminlerin farklı özellikleri vardır. HAA'lar daha kutupsaldır (polar) ve uçucu değildir. Deriye kolayca nüfuz etmezler ve yüzücü tarafından emilmezler (Xu vd., 2002). HAA'lara maruz kalmanın tek yolu yanlışlıkla yutma durumudur ve bu nedenle THM'lere göre daha az alımı vardır (Zwiener vd., 2006). Walse vd. (2008), başta NDMA (N-nitrozodimetilamin) olmak üzere, nitrozaminlerin, yüzme havuz suyunda içme suyuna kıyasla 500 kat daha yüksek seviyelerde olduğunu ve bu değer 0,7 ng/L olduğunu rapor etmişlerdir (Mitch vd., 2003b).

Yüzücü yükü, esas olarak idrar, ter, kir, tükürük ve losyonlardan (güneş kremi, kozmetik, sabun kalıntıları vb. gibi sentetik kimyasallar) oluşan tanecikler (cilt hücreleri, saçlar ve mikroorganizmalar gibi) ve çözünür organik ve inorganik atımların bir karışımıdır. Yüzücü yükü, yüzücünün havuza ilk girişte verilen ilk yükün ve yüzücünün yüzme etkinliği sırasında attığı yükün toplamıdır. İVA'lar,

idrar ve ter, esas olarak amonyak, üre, kreatinin, arginin, sitrik asit, ürik asit, glukuronik asit ve amino asitlerden oluşur (Putnam, 1971; Anipsitakis vd., 2008; Barbot ve Moulin, 2008) ve DYÜ'lerin potansiyel öncülleri olarak hizmet eder. Bir yüzücünün ortalama bir saatlik yüzme etkinliğinde 25-80 mL idrar ve 200-1000 mL ter karışımı saldığı tahmin edilmektedir (Gunkel ve Jessen, 1988; Erdinger vd., 1997; Judd ve Bullock, 2003; WHO, 2006). Organik içerik, yüzücü girişı ve yüzme süresi boyunca birkaç grama ulaşabilir (Borneff, 1979; Batjer vd., 1980; Eichelsdorfer vd., 1980; Althaus ve Pacik, 1981; Thacker ve Nitnaware 2003; Zwiener, 2007; Zwiener vd., 2007). 1000 ABD'li yetişkin anketinden yüzde 17'si havuz suyunda yüzerken idrar yaptıklarını söylemiştir (CNN, 2009). Yüzme havuzlarındaki azotlu DYÜ'ler (N-DYÜ'ler) genellikle idrar ve ter dahil olmak üzere insan vücudundaki sıvıların bileşenlerinin klorlanmasına bağlanır. Yüzücüler tarafından havuzlara ter giriş oranlarının önceki raporları 0,20-1,76 L/yüzücü/olay arasında değişmektedir ve benzer şekilde, havuzlara idrar girişine ilişkin tahminler 25-117 mL/yüzücü/olay arasında değişmektedir (Seux vd., 1985; Institute of Sport and Recreation Management (ISRM), 2009; Weng ve Blatchley, 2011).

Siyanojen klorür (CNCl) ve trikloramin (NCl_3), klorlu yüzme havuzlarında oluşan önemli N-DYÜ'lerdir. NCl_3 , yüzme havuzlarında organik-azot öncüllerinin klorlanmasıyla yaygın bir üründür ve ürenin etkili bir NCl_3 öncüsü olduğu rapor edilmiştir (Li and Blatchley, 2007; Blatchley and Cheng, 2010; Schmalz vd., 2011). Amino asitler arasında, glisin etkili bir CNCl öncüsü olduğu bilinmektedir (Lee vd., 2006).

Çözünmüş organik karbon (ÇOK) konsantrasyonu, havuzu kullanan yüzücülerin sayısındaki artışla birlikte önemli ölçüde artmıştır. Londra'daki sekiz farklı kapalı yüzme havuzunda bildirilen ÇOK seviyeleri 3,3 ile 12,9 mg/L arasında değişmektedir (Chu ve Nieuwenhuijsen, 2002; Thacker ve Nitnaware, 2003). Yüzme havuzu sularında 93,8 µg/L ve 16 mg/L toplam organik karbon (TOK) bildirmişlerdir ve yüksek TOK içeriğini yüzücü sayısı ile ilişkilendirmiştir. ÇOK veya TOK'daki artış aynı zamanda havuzlarda daha fazla DYÜ ve toplam organik halojenür oluşumu ile sonuçlanmaktadır (Chu ve Nieuwenhuijsen, 2002;

Glauner vd., 2004). Yüzme havuzu suyunda, yüksek TOK değerleri, genellikle, yüksek organik madde konsantrasyonu ile klor arasındaki reaksiyonların kolayca ortaya çıkması nedeniyle yüksek THM oluşumuna karşılık gelmektedir (Chu ve Nieuwenhuijsen, 2002; Kim vd., 2002).

Havuz suyundaki THM oluşumunun, havuz suyunun pH değerleriyle ilişkili olduğu bulunmuştur. Yüksek pH değerlerinde yüksek THM oluşumuna yol açan yüksek pH değerindeki hidroksil grupları, karbon zincir molekülünün hidroliz reaksiyonlarını desteklemekte ve THM oluşumunu havuz suyunda daha yüksek bir verimle sağlamaktadırlar (Garcia-Villanova vd., 1997; AWWA 1999; Thacker ve Nitnaware, 2003). Ancak, yüzme havuzu sisteminde cilt tahrişi ve metal/ekipman korozyonu (çevresel halk sağlığı için Missouri sağlık bölümü ve kıdemli servis bölümü) dikkate alındığında düşük pH değeri (7,4'den düşük) önerilmez. Ayrıca, düşük pH değeri, THM oluşumunu düşürmesine rağmen HAA oluşumunda belirgin bir artışa neden olabilir (Singer, 1994). pH'ı her zaman belirli bir aralıkta tutmak için pH düzenleyiciler yüzme havuzu sularına eklenir. Yüzme havuzu suyunun pH'ı da farklı DYÜ sınıflarının oluşumunu etkiler (Nikolaou vd., 2004). Almanya'da DIN 19643'te gerekli olan pH 6,5 ila 7,2 arasındadır, WHO kuralları ve SC DHEC düzenlemeleri 7,2 ila 7,8 aralığındadır (WHO, 2006; SC DHEC, 2007). Ülkemizde ise "Yüzme Havuzlarının Tabi Olacağı Sağlık Esasları ve Şartları Hakkında Yönetmelik"te yüzme havuzu sularının pH değeri 6,5-7,8 aralığında olması gerektiği belirtilmektedir.

Dezenfeksiyon sonucu oluşan halojenli yan ürünlerin (THM'ler, HAA'lar, HAN'lar, siyanojen halojenürler, haloketonlar, haloaldehitler, HNM'ler, haloasetamidler, halofenoller, haloaldehitler, halofuranonlar, halopiroller ve halokinonlar) belirlenmesi için AOX parametresi kullanılabilir (Richardson ve Postigo, 2012). AOX'in sadece % 50'si, tipik klorlama koşulları altında bireysel bilinen halojenli yan ürünlerden kaynaklanmaktadır (Hua ve Reckhow, 2007). Johnson ve Jensen (1986), izole edilmiş fulvik asitin monokloraminasyonundan ve klorlanmasından üretilen AOX üzerinde çalışmışlar ve kloraminasyondan kaynaklanan AOX'ın daha hidrofilik olduğunu ve klor tarafından üretilen AOX'den daha yüksek bir moleküler ağırlığa sahip olduğunu bulmuşlardır. Hua

ve Reckhow (2007), hidrofobikliğe ve molekül boyutuna dayanan AOX öncülerini incelemiş ve monokloraminin klora göre daha yüksek moleküler ağırlıklı AOX ürettiğini göstermişlerdir (Hua ve Reckhow, 2007).

2.3.1. Adsorplanabilir organik halojenler

AOX, analitik olarak tanımlanmış bir parametredir; ölçülen bileşiklerin kimyasal kimliklerine ve miktarlarına bakılmaksızın, su numunelerinde bulunan toplam organik halojenli yan ürünlerin konsantrasyonunu sağlar. Başka bir deyişle, suda çözünür "adsorbe olabilen organik halojenler" için toplam parametresinin kısaltmasıdır. 'A' adsorbe edilebilir, organik için 'O' ve klor, brom ve iyot halojenleri için 'X' anlamına gelir (Shomar, 2007). AOX, belirli analitik şartlar altında ($AOX = AOI + AOB r + AOCl$) belirlenen organik bileşiklere kimyasal olarak bağlanan klor, brom ve iyot miktarı olarak tanımlanır. Adsorpsiyon prosedürü şartlarında granüler aktif karbon tarafından adsorbe edilen tüm organik halojenleri tespit eder Genellikle, AOX belirleme yöntemleri dört adımdan oluşur (Kinani vd., 2016):

- Aktif karbona adsorpsiyon yoluyla su numunelerinden AOX ekstrasyonu;
- Hapsedilmiş inorganik halojenürleri uzaklaştırmak için nitrat solüsyonu ile filtre kabının yıkanması;
- Adsorbe edilmiş halojenleri hidrojen halojenürlere dönüştürmek için aktive edilmiş karbonun oksidatif pirolizi ve;
- Gümüş iyonu ile serbest bırakılan halojenürlerin titrasyonu ve mikrokülometri ile ölçümü.

1970'lerde AOX parametresi kavramının tanıtılmasından bu yana, bu tekniğin daha iyi tanımlanması ve performansının arttırılması için birçok çalışma yapılmıştır. Günümüzde AOX parametresinin belirlenmesi, çok sayıda ulusal ve uluslararası standart yönetime tabidir, örneğin DIN 38414, EN ISO 9562, EPA 9020, ASTM D 4744, AWWA 5320 B. Bir su numunesinin AOX değeri belirlenirken ana öncülerin yüksek konsantrasyonlarda inorganik halojenürler ve ÇOK'lar olduğu belirlenmiştir. Dolayısıyla bu standartlar sırasıyla inorganik

halojenür ve ÇOK seviyeleri 1 g/L ve 100 mg/L'yi aşmayan su numuneleri ile sınırlandırılmıştır. AOX yöntemini, bilinmeyen organik halojenlerin tahmini için bir temel olarak kullanırken karşılaşılan en önemli husus, AOX değerlerinin kesin ve doğru bir şekilde belirlenmesidir. Bu önlemin herhangi bir fazla tahmini bilinmeyen organohalojen yan ürünlere atfedilen kısmın yüksek yüzdesine yol açmaktadır (Kinani vd., 2016).

AOX ölçümü, DYÜ'lerin çeşitliliği ve geniş molekül ağırlığı aralığı nedeniyle rutin olarak yapılamayan bireysel DYÜ'lerin ölçümüne bir alternatiftir. AOX, özellikle klor ve kloraminler gibi halojen bazlı dezenfektanlar kullanılarak dezenfekte edilmiş sularda veya yüksek konsantrasyonda halojenür iyonları içeren sularda halojenli DYÜ'lerin genel oluşumunu değerlendirmede faydalıdır. Klorlu sularda, ölçülen bireysel DYÜ'ler AOX'in sadece % 40-70'ini oluştururken (Pressman vd., 2010; Richardson, 2011), kloraminli sularda, AOX'un % 20'sinden daha azı ayrı DYÜ türlerini oluşturmaktadır (Hua ve Reckhow, 2007a).

2.4. Kapalı Yüzme Havuzlarında DYÜ Düzenlemeleri

Havuz suyunun, şebeke suyundan önemli ölçüde daha toksik olduğu bulunmasına rağmen (Plewa vd., 2011; Daiber vd., 2016), çoğu yetki alanının, havuz suyundaki DYÜ'ler için düzenlemeleri yoktur. Örneğin, Kanada yalnızca içme suyunda toplam trihalometanlar (TTHM) (100 µg/L) için bir kural vardır (Health Canada, 2017). Almanya (20 µg/L TTHM; DIN, 2012), İsviçre (30 µg/L TTHM; ANSES, 2012), Hollanda (50 µg/L TTHM; RIVM, 2014), Çin (100 µg/L THMs; MHURD, 2016) ve Danimarka (25-50 µg/L TTHM; Denmark, 2012) gibi çok az ülke, havuz suyundaki THM'ler için limit değerlere sahiptir. İngiltere ve Finlandiya, maksimum 100 µg/L TTHM konsantrasyonunu ve Fransa'da 20 µg/L'lik bir üst sınır değeri önerilmiştir (PWTAG, 2009; ANSES, 2012). THM'ler ve HAA'lar için, ABD Çevre Koruma Ajansı (USEPA) tarafından THM'ler için maksimum 80 µg/L ve HAA'lar için 60 µg/L olan kirletici madde seviyeleri düzenlenmiştir (USEPA, 2006). Ülkemizde de 17 Şubat 2005 tarihli 25730 sayılı Resmi Gazete'de yayınlanan "İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında

Yönetmelik'te" AB ülkelerinde olduğu gibi sadece THM'ler için 100 µg/L limit değeri belirlenmiştir.

1980'lerde, kapalı halka açık yüzme havuzlarında su ve havadaki ilk THM ve diğer kimyasal bileşenlerle ilgili çalışmalar yayınlanmıştır. Bu çalışmalarda, 1979 yılında Almanya'da ve 1980 yılında ABD'de halka açık kapalı yüzme havuzlarında kloroform ve diğer halometanlar ölçülmüştür (Batjer vd., 1980; Beech vd., 1980; Lahl vd., 1981). Maksimum kloroform konsantrasyonu havuz suyunda 1200 µg/L'dir ve Almanya'daki havuz sularında ise 384 µg/m³ olarak bildirilmiştir (Batjer vd., 1980). ABD'de kaynak suyu veya tuzlu su ile doldurulmuş farklı tipteki yüzme havuzlarındaki TTHM'ler ise 96 ile 1287 µg/L arasında değişmektedir (Beech vd., 1980). Ayrıca yüzme havuzu suyunun mutajenik aktivitesi, Salmonella/memeli mikrozom testi kullanılarak incelenmiş; sonuçlar, karmaşık havuz suyu karışımında çeşitli mutajenlerin bulunduğunu göstermiştir (Honer vd., 1980). Batjer vd. (1980) ve Beech vd. (1980), yüzme havuzları sularındaki ürünlerin yüksek klor konsantrasyonlarının, dolmuş sularındaki (yani, yerel içme suları) yalnızca doğal organik maddelerden kaynaklanmadığı sonucuna varmıştır. Bunun yerine, oluşumlarını yüzücülere, idrar gibi çeşitli organik bileşiklerin yüzme havuzu suyuna girmesiyle ilişkilendirirler. Bir başka çalışma ayrıca, yüzme havuzu THM içeriğinin, içme suyu kaynağındaki THM'lerden çok daha yüksek olduğunu göstermiştir (Lahl vd., 1981). Yüzme havuzlarında gözlenen yüksek klorlu THM türlerinin nedeninin idrardan kaynaklandığı öne sürülmüştür ve genel THM oluşumu, havuz kullanıcıları ile ilişkilendirilmiştir. Araştırmacılar ayrıca havuz suyuna sık sık su ilave edilip seyreltilmesiyle suyun kalitesinin iyileştirilebileceği sonucuna varmışlardır (Lahl vd., 1981).

Jakuzi kaplıcaları veya spa küvetleri, su sıcaklığının 40°C'ye ulaşabileceği ve halojen dezenfeksiyonunun (klor veya brom) sürekli uygulandığı yüzme havuzlarıdır. Bu sıcak jakuzilerin su ve havada THM oluşumu araştırılmıştır. Klor dezenfektan olarak kullanıldığında, hakim olan tür kloroformdur. Ancak bromoform, bromun dezenfektan olduğu dominant türdür (Benoit ve Jackson, 1987). Kloroformun maksimum seviyesi sırasıyla hava ve suda 750 µg/m³ ve

674 µg/L iken havadaki ve suyun içindeki bromoform maksimum seviyesi 1910 µg/m³ ve 3600 µg/L olarak bulunmuştur (Benoit ve Jackson, 1987). Sandel (1990) ABD'de yaklaşık 114 yerleşim havuzunun verilerini rapor etmiştir. Raporunda kloroformun maksimum miktarı 313 µg/L, ortalama değeri 67,1 µg/L olarak bulunmuştur. İtalya'da, yüzme havuzlarında bildirilen kloroform su ve hava sırasıyla 9-179 µg/L ve 16-853 µg/m³, ve 127 yüzücü gönüllünün plazmasında 0,1-3 µg/L arasındadır (Aggazzotti vd. , 1995; 1998). Yüzücü gönüllülerin alveolar hava içeriği 14-312 µg/m³'tür (Aggazzotti vd., 1995; 1998). Başka bir İtalyan çalışmada, THM seviyeleri su içinde 17,8-70,8 µg/L ve havada 26-58 µg/m³ olarak rapor edilmiştir (Fantuzzi vd., 2001). Bir yüzme havuzu modelinde, esasen sodyum klorür, üre, kreatinin, sitrik asit ve amonyaktan hazırlanan insan idrar analogunu dezenfekte etmek için hipobromöz ve hipokloröz asitler kullanılan iki dezenfektan kullanılmıştır. Bu sentetik yüzme havuzu su dezenfeksiyonunda, sadece idrar konsantrasyonunun ve dezenfektan tipinin THM'lerin toplam miktarı ve oluşan türler üzerinde önemli bir etkisi olduğu sonucuna varılmıştır (Judd ve Jeffrey, 1995). İrlanda'da, yüzme havuzlarında belirlenen THM'ler 105-134 µg/L ve kloroform yaklaşık % 86 olarak rapor edilmiştir (Stack vd., 2000). Londra'daki yüzme havuzlarındaki THM'ler üzerinde yapılan bir araştırma, TTHM'lerin ortalama değerinin, 132,4 µg/L olduğunu, kloroformun ortalama değerinin ise 113,3 µg/L olduğu rapor edilmiştir (Chu ve Nieuwenhuijsen, 2002).

İnsan kaynaklı girdiler (saç, tükürük, cilt ve idrar gibi) ve vücut losyonu, iki su kaynağında (yüzey ve yeraltı suyu) ayrı ayrı ve birlikte bir karışım halinde klorlanmıştır (Kim vd., 2002). Her iki suda da beş farklı DYÜ (kloroform, bromodiklorometan, kloral hidrat, dikloroasetonitril ve trikloropropan) saptanmıştır (kloroform ana üründü) ve kontrol suyuna kıyasla farklı miktarlarda artmıştır (Kim vd., 2002). Hem idrarda hem de insanların terinde bulunan amino asitleri içeren kreatinin, üre ve diğer azotlu bileşikler, yüzme havuzlarında inorganik klorür yan ürünlerinin (kloraminler) üretimi ve oluşumunu incelemek için model bileşikler olarak kullanılmıştır (Tachikawa vd., 2005; Li ve Blatchley III, 2007). Son zamanlarda, Fransa'da kapalı yüzme havuzu suyu dezenfeksiyonunda klor ile birleştirilen UV'nin araştırması yapılmıştır.

Sonuçlar Fransız gereksinimlerine uygun olarak kabul edilebilir bakteriyolojik seviyeler göstermektedir, ancak kloroform ve bromodiklorometan önemli ölçüde artmakta, bromoform ve dibromoklorometan azalmaktadır. Bu sonuçlar, daha fazla haloformun reaksiyona girmesi ve reaksiyona girmesi için UV'nin artan klor aktivitesi üzerindeki etkisiyle açıklanmıştır (Cassan vd., 2006). Üç adet THM türü, üç inorganik kloramin ve diğer uçucu ürünler, on bir kapalı yüzme havuzu su numunesinde ölçülmüştür (Weaver vd., 2009). Ölçülen numunelerin yaklaşık % 92'si THM'lerin 20 µg/L'den fazla olduğu ve numunelerin % 45,3'ünde ölçülen THM'lerin içme suyu düzenlemelerindeki MKS'yi (80 µg/L) aşmış olduğu rapor edilmiştir (Weaver vd., 2009).

Yüzme havuzlarındaki HAA'ların oluşumu THM'ler kadar araştırılmamıştır, ancak HAA'lar genellikle THM'lerin oluşumuna paralel olarak oluşturulmuş olmasına rağmen, THM'lere kıyasla çoğunlukla düşük seviyelerdedirler, ancak bazı sularda HAA'lar THM seviyelerini aşmıştır (Chellam 2000; Zhang ve Minear, 2002; WHO, 2006). İçme suyunda, bazı HAA seviyelerinin THM'lerle aynı seviyede olduğu bulunmuştur (Guy vd., 1997). İnsanların ev kullanımı ve yüzme sırasında klorlu sudan dikloroasetik asit (DCAA) ve trikloroasetik asite (TCAA) maruz kalma durumlarını incelemek için Kim (1997), 1995-1996 yılları arasında üç kapalı havuzdan dokuz örnekte DCAA ve TCAA'yı ölçmüştür. Kim (1997) tarafından ölçülen DCAA ve TCAA, sırasıyla 52-647 µg/L ve 57-871 µg/L aralığındaydı. İspanya'da HAA'lar 1300-3200 µg/L (Loos ve Barcelo, 2001) ve 307-330 µg/L (Sarrion, 2000) aralığında rapor edilmiştir. İtalya'da kapalı yüzme havuzları suyunun bir başka çalışmasında, HAA'ların 81-215 µg/L aralığında olduğu bulunmuştur (Fantuzzi vd., 2007).

1998 yılında, THM'lerin MKS'si 80 µg/L'ye düşürülmüştür ve bu arada HAA₅ (kloro-, bromo-, dikloro-, dibromo-, trikloroasetik asitlerin toplamı) ilk kez 60 µg/L'de düzenlenmiştir (USEPA, 1998). USEPA tarafından düzenlenen dört THM ve beş HAA bileşiğinden ayrı olarak, bromat ve klorit için maksimum kirletici seviyeleri (MKS) sırasıyla 10 ve 1000 µg/L'dir. Aksine, Avrupa Birliği sadece THM'leri (<100 µg/L) ve bromatı (<10 µg/L) (Directive, 1998) düzenlemektedir. Dünya Sağlık Örgütü (WHO, 2008), içme sularında 15 ayrı

DYÜ'nün kapsamlı bir listesi için kılavuz değerler sunmaktadır. THM ve HAA'lara ek olarak, WHO kılavuzları arasında NDMA (0,1 µg/L), CNCI (70 µg/L), 2,4,6-triklorofenol (200 µg/L), bromat (10 µg/L), klorat (700 µg/L), klorit (700 µg/L) ve iki ayrı HAN, yani dibromoasetonitril (DBAN) (70 µg/L) ve dikloroasetonitril (DCAN) (20 µg/L) bulunmaktadır. Singapur tarafından belirlenen içme suyu kalite standardı büyük ölçüde WHO kılavuzuna dayanmaktadır (NEA, 2008).

2.5. Yüzme Havuzu Sularında AOX Öncüleri

Yüzme havuzlarında AOX öncüleri, doldurma suyundan DOM'u (su arıtma tesislerindeki yüzey veya yer altı suyu), yüzücülerden gelen İVA'ları (örn., İdrar, ter, saç, tükürük, vb.) ve insan derisinden veya idrardan salınan kişisel bakım ürünlerini (PCP'leri) içerir (ör. güneş kremi, vücut losyonu, el sabunları, çamaşır deterjanları, şampuanlar, saç jöleleri) (Kim vd., 2002; Zwiener vd., 2007; Chowdhury vd., 2014; Nassan vd., 2017). Ek vücut sıvıları ve PCP'ler yüzme havuzu suyu matrisini daha karmaşık hale getirmekte ve temel organik kaynak olarak DOM'lu içme sularına kıyasla bazı geleneksel veya yeni ortaya çıkan DYÜ'lerin daha yüksek potansiyel oluşumuna katkıda bulunmaktadır. Dolayısıyla DYÜ'lerde AOX ile bağlantılı olduğundan AOX oluşum potansiyeline katkıda bulunmaktadır ve İVA'lar, DOM'lar ve PCP'ler AOX öncülleri olarak bilinmektedir.

2.5.1. Doğal organik maddeler

Yüzme havuzlarında DOM esas olarak kaynak veya katma (ilave suyu) suyundan (normal olarak içme suları) gelmektedir. Hümik maddeler (yani hümik ve fulvik asitler) DOM'un ana (asıl,esas) fraksiyonunu (% 52-70) oluşturmaktadır (Fan vd., 2001). Diğer hidrofilik maddeler (örneğin, transfilik asitler, proteinler, amino asitler ve karbonhidratlar) % 20-40'tır. DOM, fraksiyonasyon teknikleriyle hümik asitler ve hidrofobik / hidrofilik asit / baz / nötr bileşikler olarak sınıflandırılmış ve kategorize edilmiştir (Matilainen ve Sillanpää, 2010). İçme sularındaki DOM, ABD'de TOK ve toplam azot (TN) sırasıyla 0,7-6,7 mg

TOK/L ve 0,1-0,3 mg TN/L aralığındadır (Kanan ve Karanfil, 2011), Norveç ve Avustralya'da 2,6-4,7 ve 1,8-5,4 mg ÇOK/L'dir (Fabris vd., 2008) ve Singapur'da 1,1-1,4 mg TOK/L ve 2,15 mg TN/L (Yang vd., 2016). Adsorbe edilebilir organik halojenlerin ve THM'lerin (AOX-FP, THM-FP) önemli ölçüde zayıflamış oluşum potansiyeline karşılık gelen işlenmiş yüzme havuzu sularında veya ham suda azaltılmış TOK, DOM'un etkili AOX öncüleri olarak görev yaptığını doğrulamaktadır (Glauner vd., 2005a; Glauner vd., 2005b; Fabris vd., 2008). Fabris vd. (2008), DOM ve THM-FP arasında $\sim 10-40 \mu\text{g THM-FP/mg ÇOK}$ olarak ampirik bir ilişki olduğunu bildirmişlerdir.

2.5.2. İnsan vücut atıkları (İVA)

İnsan vücut atıkları esas olarak idrar, ter, kir, tükürük, vücut hücreleri (cilt hücreleri, saç) ve losyonlardan (güneş kremi, kozmetik, sabun artıkları vb. gibi sentetik kimyasallar) oluşur. Amonyak, üre, kreatinin ve arginin, sitrik asit, ürik asit, glukuronik asit, çeşitli amino asitler ve sodyum klorür gibi idrar ve ter bileşenleri özellikle bir yüzme havuzunun suyuna salınan başlıca bileşenlerdir (Putnam, 1971; Barbot ve Moulin, 2008; Anipstakis vd., 2008).

İnsan vücudundaki sıvılar, havuz aktiviteleri sırasında idrar ve terlerin iki ana kirletici kaynağı olduğu yüzücülerden salınmaktadır (Lamont Bradford, 2014). İdrar ve terlerin yüzme havuzlarına bırakılması, sırasıyla 25-77,5 ve 200-1000 mL/yüzücü aralığında tahmin edilmiştir (De Laat vd., 2011; WHO, 2006). Weng ve Blatchley III (2011) tarafından 54,7-117 ve 823-1760 mL/yüzücü, ve Florentin ve arkadaşları tarafından 20-80 ve 100-1000 mL/yüzücü (2011) gibi diğer literatür çalışmalarında benzer seviyelerde idrar ve yüzücülerden ter salınımı bildirilmiştir. Ter salınımı, özellikle yüksek sıcaklıklarda çalışan havuzlarda yoğun egzersizler sırasında idrar salınımından çok daha yüksektir. Ter salınım oranı, önceki yayınlardan Keuten tarafından özetlendiği gibi 0,04-0,91 L/m²/saat, kendi laboratuvarı ve yerinde deneylerde elde edilen 0,1-0,8 L/m²/saattir (Keuten vd., 2014).

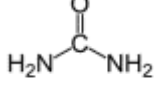
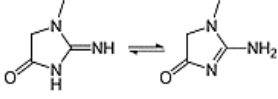
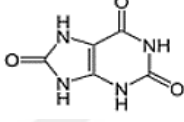
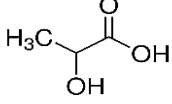
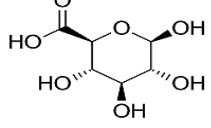
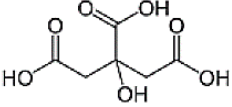
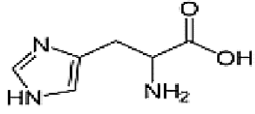
İnsan vücut sıvılarının bileşenleri arasında üre, çeşitli amino asitler (örneğin, glisin, histidin), kreatinin ve ana organik-azot bileşenleri olarak ürik asit bulunur (Lentner, 1981; Gunkel ve Jesse, 1986; Erdinger vd., 1997). Üre, idrar ve terde ana bileşen olup, ortalama konsantrasyon 10.240 ve 680 mg/L'dir, bu da TN'nin sırasıyla % 84 ve % 68'ini oluşturur (WHO, 2006). Yüzme havuzu sularında üre, birçok literatür çalışmasında örneğin, Afifi ve Blatchley III (2015) tarafından 0,01-0,11 mg/L, Schmalz vd. (2011) tarafından 0,50-2,12 mg/L, De Laat ve arkadaşları (2011) tarafından 0,12-3,6 mg/L, Blatchley III ve Cheng (2010) tarafından 0,01-4,02 mg/L olarak bildirilmiştir. Singapur havuzlarındaki araştırmalarda üre konsantrasyonunu $0,23 \pm 0,19$ mg/L olarak göstermektedir (Yang vd., 2017b). Bir kapalı yüzme havuzundaki üre, ulusal yüzme müsabakasında günde ortalama 72,4-155 µg/L artarken, günde 0,56-1,20 g üre veya 0,26-0,56 g TN eşdeğerdir (Weng ve Blatchley III, 2011). Benzer üre salınımı 0,8-1,5 g/yüzücü olarak bildirilmiştir (WHO, 2006). Kirletici maddelerin 30 dakikalık egzersiz sırasında ortalama salınımı, sırasıyla, temizlenemeyen organik karbon, TN, üre ve amonyum için 250, 77,3, 37,1 ve 10,1 mg/yüzücüdür (Keuten vd., 2014). Havuzların yoğun kullanımı, kirletici maddelerin (ör., Üre, TOK ve TN) önemli ölçüde kullanılmasına yol açarak su kalitesi üzerinde olumsuz etkilere yol açmaktadır (Afifi ve Blatchley III, 2015; De Laat vd., 2011; Weng ve Blatchley III, 2011).

Üre dışında, idrarda önemli konsantrasyonlarda bulunan kreatinin (670-2150 mg/L), hippurik asit (50-1670 mg/L), sitrik asit (90-930 mg/L), amonyak (200-730 mg/L), ürik asit (40-670 mg/L), glisin (90-450 mg/L), histidin (40-330 mg/L) DYÜ öncülleri olarak görev yapabilir (Beach, 1971). Ürik asitin yapısı göz önüne alındığında, molekül başına dört amino-azot grubu ile, N-DYÜ oluşumunda önemli bir öncü olarak işlev görme potansiyeli vardır (Lian vd., 2014). Ter ve idrarda tipik ürik asit konsantrasyonları sırasıyla 0,012 mM ve 4,54 mM olarak bulunmuştur. Eğer ter ve idrarın havuzlara ürik asit girişinin tek kaynağı olduğu varsayılırsa, ve yüzücüler tarafından bu vücut sıvılarının hacimsel giriş oranlarının yukarıda bildirilen aralıkların merkezinde olduğu varsayılırsa, bu, havuzlara verilen ürik asidin yaklaşık % 93'ünün insan idrarından geldiğini göstermektedir (Lian vd., 2014).

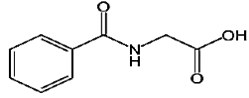
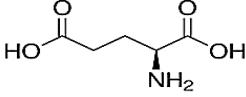
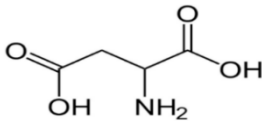
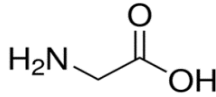
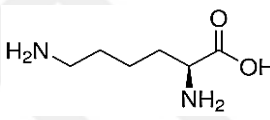
Çeşitli fonksiyonel gruplar ($-NH_2$, $-COOH$) ve bağlı nitrojen formları içeren bu azotlu bileşiklerin büyük bir kısmı, özellikle asidik ve nötr pH koşullarında etkili trikloramin öncüleri olarak kanıtlanmıştır (Afifi ve Blatchley III, 2015; Blatchley III ve Cheng, 2010; De Laat vd., 2011; Lian vd., 2014; Schmalz vd., 2011). Azotlu bileşiklerin yüzme havuzlarına salınımı, sırasıyla üre, amonyak, amino asitler, kreatinin ve TN için 320-840, 30-60, 15-50, 10-25 ve 400-1000 mg/yüzücü arasındadır (Florentin vd., 2011).

Bazı laboratuvar ölçekli deneylerde, vücut sıvıları için farklı tarifler, yüzücülerin vücut atılımlarını taklit etmek için farklı İVA tarifleri önerilmiştir. Simüle havuz koşullarında DYÜ oluşumu potansiyel testleri için üre (14.800 mg/L), kreatinin (1800 mg/L), hippurik asit (1710 mg/L), histidin (1210 mg/L), sitrik asit (640 mg/L), ürik asit (490 mg/L), amonyum klorür (2000 mg/L) ve sodyum fosfat (4300 mg/L) içeren bir İVA tarifi yaygın olarak kullanılmıştır (Judd ve Bullock, 2003; Kanan ve Karanfil, 2011; Yang vd., 2016). Bu İVA, yaklaşık 5700 mg TOK/L ve ~ 8700 mg TN/L'lik bir konsantrasyonda 1:4'lük bir hacim oranına sahip bir idrar ve ter karışımı temsil eder. Judd ve Black (2000), bazı ek inorganik bileşiklerle çok daha karmaşık bir İVA tarifi kullanmıştır. Bu tarif biraz daha gerçek idrar veya ter bileşimlerini temsil etse de (Beach, 1971), ek inorganik bileşenler, esasen DYÜ oluşumunu etkilemez. AOX türleşmesi üzerindeki etkileri incelenmesi için literatürde verilen tarife göre farklı organik bileşenlere sahip üç İVA [İVA(G), İVA(J) ve İVA(B)] türü mevcuttur (Judd ve Bullock, 2003; Goeres vd., 2004; Borgmann- Strahsen, 2003). İVA bileşenleri ve moleküler yapıları Çizelge 2.2'de verilmiştir.

Çizelge 2.2. İVA bileşenleri ve moleküler yapısı

İVA Bileşenleri	Moleküler Yapısı
Üre (60,06 g/mol)	
Kreatinin (113,118 g/mol)	
Ürik asit (168 g/mol)	
Laktik asit (90,08 g/mol)	
Glukuronik asit (194,139g/mol)	
Sitrik asit (192,124 g/mol)	
Histidin (155,15 g/mol)	

Çizelge 2.2. İVA bileşenleri ve moleküler yapısı (devam)

Hippurik asit (179,17 g/mol)	
Glutamik asit (147,13 g/mol)	
Aspartik asit (113,11 g/mol)	
Glisin (75,07 g/mol)	
Lysin (146,19 g/mol)	

Bireysel bileşenin AOX oluşumu potansiyeli testleri ürik asit, sitrik asit, hippurik asitin THM ve/veya HAA oluşumuna karşı daha yüksek reaktiviteye sahip olduğunu göstermiştir (Kanan ve Karanfil, 2011; Yang vd., 2016) ve HAA oluşumunun ana öncüleri olduğu bulunmuştur (Yang vd., 2016). Bu asit amidler, özellikle üre, amonyum iyonları ve amino asitler etkili trikloramin öncüleridir (Schmalz vd., 2011).

2.5.3. Kişisel bakım ürünleri (PCP'ler)

Yaygın olarak tartışılan DOM ve İVA'nın yanı sıra, yüzücüler tarafından serbest bırakılan PCP'ler, klorlanmış ve oksitlenmiş veya azotlu DYÜ'lerin potansiyel öncüleri olabilir (Balmer vd., 2005). Yüzme havuzu sularında içme suyundakinden daha fazla saptanabilir PCP'ler temel olarak daha düşük seyreltme oranına ve havuz sularının yüksek devri daimine atfedilir. Örneğin, UV filtrelerinin yoğunluğu havuz suları veya duş atık sularında µg/L'ye kadar

ulaşmıştır, ki bu da yüzey suyundaki (ng/L) miktarın büyüklüğünün birkaç katıdır (Bottoni vd., 2014; Lambropoulou vd., 2002).

Havuz aktivitelerinin en popüler olduğu yaz aylarında, güneş koruyucuları yaygın olarak kullanılmaktadır. Yaygın olarak kullanılan bazı aktif bileşenler, örneğin 4-metilbenzilidin kafur (Serpone vd., 2002) ile güneş ışınları altında cilt hasarının önlenmesini amaçlamaktadır. Ekowati vd. (2016), yüzme havuzlarında ve kaplıcalarda 14 UV filtresinin kapsamlı bir incelemesini yapmışlardır ve 4-metilbenziliden kafur ve 1H-benzotriazolün sırasıyla 69,3 ng/L'lik en yüksek konsantrasyona ve % 59'luk en yüksek görülme sıklığına sahip olduğunu bulmuşlardır. Zwiener vd. (2007), açık hava havuzlarında toplam konsantrasyonları tek adımda onlarca µg/L'ye kadar değişen güneş koruyucularının 5 aktif maddesini, yani 2-hidroksi-4-metoksibenzofenon, etilheksil metoksisinamat, 2-etilheksil-2-siyano-3,3-difenil-2-propenoat, 2-fenil-1H-benzimidazol-5-sülfonik asit ve 4-metilbenziliden kamfor olarak tanımlamışlardır. Bebek havuzundaki daha yüksek yüzücü yükünü, yetişkin havuzunda olduğundan daha yüksek güneş kremi konsantrasyonu açıklar. 2-hidroksi-4-metoksibenzofenon, klorlamadan sonra önemli ölçüde AOX ve THM üretmiştir. Güneşten koruyucu maddenin güneş ışıınımı, yani, oktil-dimetil-p-aminobenzoik asidin fotolizini esas olarak dealkilasyon ve hidroksilasyon yoluyla göstermiştir (Sakkas vd., 2003). Deniz suyunda tespit edilen oktil-dimetil-p-aminobenzoik asitin foto-transformasyon ürünlerinin yanı sıra, klorlanmış yüzme havuzlarında bazı klorlu ara ürünlerin tanımlanması DYÜ oluşumundaki potansiyel rolünü ortaya koymaktadır. Vidal vd. (2010), altı güneş koruyucu madde (örneğin, izoamil 4-metoksisinamat, 3p (4'-metilbenziliden) kafur, 2-hidroksi-4-metoksibenzofenon, 2-etilheksil 2-siyano-3,3-difenilasil, 2-etilheksil 4-dimetilaminobenzoat ve 2-etilheksil 4-metoksisinamat) tanımlamak için bir yöntem geliştirmişlerdir. Sadece eski iki tür, sırasıyla ~ 0,7 µg/L ve <ölçüm limiti konsantrasyonlarına sahip halka açık bir yüzme havuzunda tespit edilmiştir. Bununla birlikte, muhtemelen düşük yüzücü yükü nedeniyle özel bir havuzda tespit edilememiştir.

Mevcut kullanılan analitik yöntemlerin yüksek tespit limitleri ve kamuoyu endişesi nedeniyle havuz sularında güneş koruyucu bileşenlerinin varlığını bildiren sınırlı çalışmalar bulunmaktadır. Araştırmacılar, 2000'li yılların sonlarında DYÜ oluşumundaki rollerini araştırmak için laboratuvar deneyleri yapmaya başladılar. Güneş koruyucuların halojenasyonu birçok parametreye, örneğin klor konsantrasyonu, çözelti pH'ı, bromür iyonlarının varlığı, bileşik yapı, vb gibi birçok parametreye dayanır (Nakajima vd., 2009; Negreira vd., 2008). Wang vd. (2013), 4 vücut losyonu ve 4 güneş kremi için DYÜ oluşumu potansiyel testlerini gerçekleştirmişlerdir ve geliştirmekte olan bir DYÜ grubunun, yani > 5000 ng/L kadar konsantrasyonlara sahip 2,6-dikloro-1,4-benzokinon gibi halobenzokinonların ve <0,1-4,0 ng/L konsantrasyon aralığında 2,6-dikloro-3-metil-(1,4) benzokinonların oluşumunu bulmuşlardır. Yüzme havuzu sularında şebeke sularına kıyasla daha yüksek iki 2,6-dikloro-1,4-benzokinon veya diğer daha fazla tespit edilebilir halobenzokinon (örneğin, 2,3,6-trikloro-(1,4)-benzokinon, 2,3-dibromo-5,6-dimetil-(1,4)-benzokinon ve 2,6-dibromo-(1,4)-benzokinon) seviyesi, yüzme havuzu sularında bu güneş koruyucu öncülerinin daha yüksek miktarlarda bulunmasına bağlanmıştır. Nakajima vd. (2009), model yüzme havuzu koşullarında iki güneş koruyucu maddenin, yani oktil dimetil p-aminobenzoat ve oktil p-metoksisinamatın klorlanmasını test etmişler ve bazı klor ile yer değiştirmiş bileşiklerin yoğun görünümünü bulmuşlardır. Klorlu oktil p-metoksisinamatın mutajenitesi başlangıç reaksiyonu olmayan mutajenik ara maddelerin oluşumuna işaret edilmiştir. Negreira vd. (2008), klor maruziyeti altında 2-etilheksil 4-(dimetilamino) benzoat, 2-etilheksil salisilat ve 2-hidroksi-4-metoksibenzofenonun olası halojenli yan ürünlerini tanımlamıştır. DYÜ oluşumu, hidrojenin halojen ile aromatik yer değiştirmesinden veya karbonil bağının ayrılması yoluyla gözlenmiştir. Yaygın olarak kullanılan dioksibenzon, oksibenzon, avobenzon, 2-etilheksil-4-metoksisinamat ve oktocrilen içeren beş organik UV filtresinin oluşumu, toplam 10 µg/L konsantrasyona sahip klorlu deniz suyu yüzme havuzlarında rapor edilmiştir (Manasfi vd., 2015, Manasfi vd., 2017b). Bromoform ve/veya bromal hidrat, klorlu olanlardan daha yüksek sitotoksisite ve genotoksisite ile birlikte (Plewa vd., 2008; Manasfi vd., 2017c) deniz suyunda

yüksek bromür varlığı nedeniyle, klora dirençli bir tür olarak oktokrilen hariç, dönüşüm yan ürünleri olarak tanımlanmıştır.

Weng vd. (2014), toplam 32 ilaç ve kişisel bakım ürünü (PPCP) test edilmesine rağmen, sadece N, N-dietil-m-toluamid, kafein ve tri (2-kloroetil)-fosfatın havuz sularında tespit edilebildiğini bulmuşlardır. Teo vd. (2016), 30 PPCP'lik görüntülemeye sonra klorlu havuz sularında kafein (1540 ng/L'ye kadar) ve ibuprofen (83 ng/L'ye kadar) oluşumunun yüksek miktarda olduğunu bulmuşlardır. Diğer PPCP'lerin yokluğu, klora duyarlı özelliklere bağlı olabilir (klorlama ile DYÜ'lere transfer). Tersine, havuz sularında bazı PPCP'lerin birikmesi, klor ile yavaş reaksiyon hızından, sıvıdan gaz fazlarına yavaş aktarımdan veya insanlarda yetersiz metabolizmadan kaynaklanabilir. Yüzme havuzu su örneklerinde yaygın olarak bulunan böcek kovucu N, N-dietiltoluamid (DEET), kloraminasyon ve klorlama sırasında nitrozaminlerin oluşumuyla ilişkilendirilmiştir (Shen ve Andrews, 2011; Suppes vd., 2017). Parabenler (hidroksibenzoat esterleri olarak da bilinir), geniş antimikrobiyal spektrumları ve suda çözünürlükleri nedeniyle PCP'lerde koruyucu olarak da yaygın olarak kullanılmaktadır (Terasaki ve Makino, 2008; Alcudia-León vd., 2013). İlk kez Terasaki ve Makino (2008), havuz sularında parabenler ve buna karşılık gelen klorlu DYÜ'lerin (Cl-DYÜ) görünümünü göstermiştir. Parabenlerden biri olan benzilparabenin havuz sularında 28 ng/L'lik bir konsantrasyonda ortaya çıktığını bulmuşlardır (Terasaki ve Makino, 2008). Bu yazarlar ayrıca, maksimum konsantrasyonda 25 ng/L olan bir diklorlu izopropilparaben bulunduğunu ve diklorlu bir metilparaben ve bir monoklorlu benzilparabenin tespit edilebildiğini ancak ölçüm limitlerinden daha düşük olduğunu bildirmişlerdir. El sabunlarında, diş macunlarında, deodorantlarda, gargaralarda vb. yaygın olarak antibakteriyel madde olarak kullanılan triklosan, klora duyarlı bir bileşiktir. Klorlama veya kloraminasyon etkisi altında kloroform ve diğer Cl-DYÜ'lerin oluşumu bildirilmiştir (Rule vd., 2005; Greyshock ve Vikesland, 2006).

2.6. Dezenfeksiyon Yan Ürünlerinin Epidemiyolojik Çalışmaları ve Sağlık Etkileri

Son zamanlarda yüzme veya çalışma veya yüzme havuzu tesislerine (cankurtaran, eğitimciler ve teknik operatörler) katılmakla ilgili olası sağlık etkilerine daha fazla dikkat edilmektedir. Yüzme havuzuyla ilişkili kimyasal tehlikeler su ile sınırlı değildir, aynı zamanda kapalı yüzme havuzundaki havayı da içerir. Uçucu organik ve inorganik klorlama yan ürünleri yüzme havuzunun su üstünde havada birikebilir. Rook (1974), DYÜ'leri klorlu suda keşfettiğinde, DYÜ'ler halk sağlığı sorunu haline gelmiştir. Bu DYÜ'ler bundan kısa bir süre sonra sağlık etkileri yönünden araştırılmıştır. Bu DYÜ'lerden kloroform, bromodiklorometan ve bromoform, USEPA tarafından B2 grubunda (yani, insanlar için muhtemel kanserojen) sınıflandırılmıştır. Dördüncü trihalometan, dibromoklorometan, olası bir kanserojen olarak kabul edilir ve C grubunda sınıflandırılmıştır. Bundan sonra, trikloroasetik asit (TCAA) ve dikloroasetik asit (DCAA), sırasıyla B2 ve C grubuna yerleştirilir (Xu vd., 2002). DYÜ'lerin mesane ve kolon kanseri riskini artırdığı gösterilmiştir (Cantor, 1997; Villanueva vd., 2004). Doğumda düşük ağırlıklar, intrauterin büyüme geriliği ve düşük gibi üreme ve gelişimsel etkiler, THM maruziyetiyle de bağlantılıdır (Waller, 1998; Nieuwenhuijsen vd., 2000; Graves vd., 2001; Bove vd., 2002; Richardson; vd., 2002; Savitz vd., 2005).

Muhtemel ve olası kanserojenler olarak sınıflandırılmasının ve diğer olumsuz sağlık etkileriyle ilgili endişelerinin giderilmesinin ardından, DYÜ'lere maruz kalma yolları ve risk değerlendirmeleri araştırılmış ve halen araştırılmaktadır. Yutmaya maruz kalma yolunun yanı sıra, DYÜ'lere soluma ve deriye maruz kalma, yüzme, banyo ve duş sırasında da olası bir başka yoldur (Aggazzotti vd., 1990; Kim, 1997; Lindstrom vd., 1997; Gordon vd., 1998). İki THM'ye maruz kalma yolunun, dermal ve inhalasyonun, özellikle duş alırken, banyo yaparken, yüzerken veya kapalı yüzme havuzlarına katılırken hakim olduğu gösterilmiştir (Villanueva vd., 2007a; 2007b). Mesane kanseri riskinin, duş alma, banyo yapma ve yüzme sırasında klorla suya maruz kalmanın, içme yoluyla maruz kalmaya kıyasla daha fazla ilişkili olduğu gösterilmiştir (Villanueva vd., 2006, 2007a;

2007b). Özel aktiviteler THM seviyesinin kanda artmasına neden olur. Bu faaliyetler bulaşıkları yıkamak, banyo yapmak ve el ile yıkamaktır (Ashley vd., 2005). Kapalı yüzme havuzlarında maruz kalma değerlendirmesi çalışmasında, hem yüzücülerdeki hem de diğer katılımcıların kanındaki hava kloroform içeriği ile kan kloroform düzeyleri arasında pozitif bir korelasyon olduğu sonucuna varılmıştır. Solunum ve dermal yolu karşılaştırmak için yüzücüler tarafından dalış tüplerinin kullanılması, solurken yüzmenin dermal alım ile THM'lerin daha önemli bir alım yolu olduğunu göstermiştir (Erdinger vd., 2004). Yüzme sırasında dermal yolla THM alımının, toplam kloroform alımının yüzde 24'üne neden olmaktadır (Levesque vd., 1994). Erdinger vd. (2004), toplam vücut kloroform alımının üçte birinin dermal yoldan geçtiği ve gerisinin solunması halinde alındığı sonucuna varmıştır (Erdinger vd., 2004). Dermal maruz kalma su ile temas süresine, suyun sıcaklığına ve kimyasalın konsantrasyonuna bağlıdır (WHO Guideline). Yüzme işleminden kloroform maruziyetinin alımdan daha fazla ilgi gösterdiği görülmüştür (Whitaker vd., 2003). Duş, banyo ve yüzme için içme suyuna göre daha yüksek mesane kanseri riski bulunmuştur (Villanueva vd., 2006).

HAA'lar iyoniktir ve suda daha fazla çözünür. Yutulmasıyla maruz kalmaları daha muhtemeldir, ancak HAA'ların cilt geçirgenliği göz ardı edilmemektedir ve bazı çalışmalar DCAA ve TCAA'ya dermal maruz kalmanın mümkün olduğunu öne sürmektedir (Kim, 1997) ve sadece içme suyundan daha fazla maruz kalmaya katkıda bulunmuştur. Ayrıca, yüzme sırasında, su aerosolleri, yüzme sırasında veya bir yüzme havuzu tesisine katılırken, solunum sırasında maruz kalınan bir HAA kaynağı olabilir. Yüzme sırasında küçük bir hacimde bile su alınması, içme suyuna kıyasla yüzme havuzu sularında çok daha yüksek HAA seviyelerine maruz kalma dozlarına neden olmaktadır.

Derinin bu DYÜ'ler için geçirgenliği, insan göğüs derisi hücreleri kullanılarak in vitro olarak araştırılmıştır (Xu vd., 2002). Bu çalışmada THM'lerin ve bazı HAA türlerinin geçirgenlik katsayıları (Kp) belirlenmiştir. THM geçirgenliğinin, iyonlaştırılmış bileşikler olarak HAA'lardan daha fazla olduğu bulundu. Duş sırasında dermal yoldan maruz kalmanın kloroform dozu (10 dakika), 2 L klorlu

musluk suyu içmeden alınan dozaj dozuna eşdeğerdir (Jo vd., 1990). Modelleme kullanılarak, yarım saat boyunca 40 °C'de banyo yapmaktan kloroform dermal dozunun, 1,4 L'lik musluk suyunun alımından itibaren dozun yüzde 68'ine eşdeğer olduğu tahmin edilmiştir (Corley vd., 2000).

Havuz faaliyetlerinin sağlık riskleri, yeterli veri mevcudiyeti nedeniyle THM'lerle dernekler tarafından değerlendirilir. Kırmızı gözler, kaşıntılı gözler, nefes darlığı/astım ve tıkalı burun gibi sağlık semptomlarının prevalansı, yirmi kapalı havuzdaki bir ankete dayanarak alveoler havadaki ($>21 \mu\text{g}/\text{m}^3$) THM konsantrasyonu ile pozitif olarak bağlantılıdır (Fantuzzi vd., 2010). Kogevinas vd. (2010), idrar mutajenitesinin, dışarı verilmiş CHBr_3 ($p = 0,004$) ile orantılı olduğunu ve mikronükleer lenfositlerin frekans değişiminin Br-THM'lerle ($p \leq 0,05$) ilişkili olduğunu belirtmiştir. Rahman vd. (2010), THM konsantrasyonunun ve maruz kalma süresinin artmasının kolorektal kanser riskini artırdığını bulmuşlardır. Panyakapo vd. (2008), THM ile kirlenmiş yüzme havuzu suları maruz kalan yüzücülerin kanser riskini, USEPA standardına göre kabul edilebilir seviyeyi aşan, ortalama $7,99 \times 10^{-4}$ olarak değerlendirmiş, yüzücü olmayanlar için ise sadece $2,19 \times 10^{-5}$ olarak değerlendirmiştir. Lee vd. (2009), Kore'de 183 kapalı yüzme havuzunda yapılan bir çalışmaya dayanarak, yüzme sırasında THM solunması yoluyla $7,77 \times 10^{-4}$ ile $1,36 \times 10^{-3}$ aralığında yaşam boyu kanser riskini değerlendirmiştir. THM'ye maruz kalma yoluyla kanser riski, musluk suyu alımı için nispeten % 4,1'lik düşük bir yüzde ile karşılaştırıldığında, temel olarak yüzme faaliyetleriyle (~% 94,2) ilişkilendirilmiştir (Panyakapo vd., 2008). Benzer şekilde, Chowdhury (2015), yüzme havuzu sularında THM'ye maruz kalma kanser riskinin, içme sularından dört kat daha fazla olduğunu bulmuştur. Villanueva vd. (2007b), toplam THM alımının % 23'ünü ve hamile kadınlar için içme sularında yalnızca % 1'ini rapor etmiştir.

Havuz görevlileri sonunda havuz aktiviteleri sırasında sulu ve gaz fazlarında DYÜ çeşitlerinin bir karışımına maruz kalmaktadır. Birçok araştırmacı, sağlık belirtilerinin ilişkisini doğrudan havuz aktiviteleri ile değerlendirmiştir. Bromlu yüzme havuzlarında yüzücüler tarafından dermatitten (cilt iltihabı, deri

yangısı) acı çektiği bildirilmiştir (Pardo vd., 2007). Fantuzzi vd. (2010), havuz çalışanları arasında bildirilen sağlık semptomlarını (örneğin, oküler, kutanöz, astımla ilişkili ve diğer solunum semptomları) kaydetmek için bir anket yapmıştır. Yüzme havuzlarındaki işçilerin sık sık soğuk algınlığı (% 65,4), hapşıрма (% 52,6), kırmızı gözler (% 48,9) ve kaşıntılı gözlerden (% 44,4) muzdarip olduğunu göstermiştir. Havuz sularına sıkça temasta bulunan çalışanlar örneğin, cankurtaranlar ve eğitmenlerin, kırmızı gözler, burun akıntısı, ses kaybı ve soğuk algınlığı semptomlarına yakalanmaları diğer havuz çalışanlarına (örneğin, ofis ve kafe) göre çok daha kolaydır. Villanueva ve Font Ribera (2012), havuz katılımcılarının mesane kanseri ve astım hastası olma riskinin daha yüksek olduğunu belirtmektedir. Villanueva vd (2007a), mesane kanserine maruz kalma riskinin yüzme aktiviteleri ve THM ile kirlenmiş suya maruz kalma süresi ile arttığını bulmuşlardır. Bernard vd. (2008), benzer şekilde, havuzlarda maruz kalma süresinin artmasının, ergenler için astım, solunum yolu alerjileri veya solunum yolu iltihabını yaygın olarak arttırdığını bulmuşlardır. Bununla birlikte, Font-Ribera vd. (2009), çocukluk çağında yüzme havuzuna devam etmenin mevcut astımın biraz daha düşük yaygınlığı ile ilişkili olduğunu belirtmektedir. Yüzme faaliyetleri ve sağlık riskleri arasındaki tartışmalı birliğin daha fazla araştırılması gerekmektedir. Yüzme havuzu sularında var olan tüm DYÜ'lerin ve bunlarla ilişkili sağlık etkilerinin kapsamlı bir değerlendirmesi, genel risk değerlendirmesi için büyük önem taşımaktadır (Yang vd., 2018).

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Model Havuz Suyu Çözeltilerinin Hazırlanması

Tez çalışması kapsamında saf su kullanılarak İVA(G), İVA(J), İVA(B) ve İVA bileşenleri hazırlanmıştır. Deneylerde kullanılan numuneler için tamponlama yapılmıştır. Tamponlama için bir litrelik saf suya yaklaşık 1,18 g Merck marka potasyum dihidrojen fosfat (KH_2PO_4) tuzu ilave edilerek numuneler hazırlanmıştır. KH_2PO_4 tuzunun saf suda homojen bir şekilde karışımının sağlanması için karıştırıcıda 10-15 dakika karıştırılmıştır. Hazırlanan numunelerin pH değerleri 6, 7 ve 8 olacak şekilde ayarlanmıştır ve pH değerlerinin ayarlanmasında baz çözeltisi kullanılmıştır. Baz çözeltisi, 1 L'lik saf suya 8,156 g Merck marka disodyum hidrojen fosfat (Na_2HPO_4) tuzunun ilave edilip hemen arkasından karıştırıcıda 10-15 dakika karıştırılmasıyla hazırlanmıştır. Bu işlemlerden sonra 27 °C ve 40 °C'lik iki farklı sıcaklık değeri için ayrı ayrı pH'ları 6, 7 ve 8 olacak şekilde 1 L'lik şişelere 96 adet numune hazırlanmıştır.

İVA karışımları ve İVA'yı oluşturan bileşenler, üre, kreatinin, ürik asit, laktik asit, albumin, glukuronik asit, sitrik asit, histidin, hippurik asit, glutamik asit, aspartik asit, glisin ve lisin TOK'ları 1 mg/L olacak şekilde hesaplanıp, pH değeri 6, 7 ve 8 olarak hazırlanan 1 L'lik numunelere eklenerek karıştırıcıda karıştırılmıştır. İVA(G), İVA(J), İVA(B), albumin ve laktik asitin diğer bileşenlere göre daha iyi bir şekilde homojen karışımının sağlanabilmesi için karıştırıcıda tam gün karıştırılmıştır. İVA(G), İVA(J) ve İVA(B)'nin hesaplanmasında literatürde önerilen miktarlar baz alınmıştır (Borgmann-Strahsen, 2003; Judd ve Bullock, 2003; Goeres vd., 2004) ve bu miktarlar Çizelge 3.1'de gösterilmiştir.

Çizelge 3.1.İnsan vücut atığı bileşenleri (Kanan ve Karanfil, 2011)

İVA Bileşenleri	İVA (G)	İVA (J)	İVA (B)
Üre	62,6 mg/L	14800 mg/L	23000 mg/L
Kreatinin	4,3 mg/L	1800 mg/L	1250 mg/L
Ürik asit	1,5 mg/L	490 mg/L	—
Laktik asit	3,3 mg/L	—	—
Albumin	9,7 mg/L	—	—
Glukronik asit	1,2 mg/L	—	—
Sitrik asit	—	640 mg/L	—
Histidin	—	1210 mg/L	200 mg/L
Hippurik asit	—	1710 mg/L	—
Glutamik asit	—	—	300 mg/L
Aspartik asit	—	—	830 mg/L
Glisin	—	—	200 mg/L
Lisin	—	—	75 mg/L
Amonyum klorit	7,0 mg/L	2000 mg/L	—
Sodyum klorit	22,1 mg/L	—	—
Sodyum sülfat	35,3 mg/L	—	—
Sodyum bikarbonat	6,7 mg/L	—	—
Sodyum fosfat	—	4300 mg/L	—
Potasyum fosfat	11,4 mg/L	—	—
Potasyum sülat	10,1 mg/L	—	—

Çalışmada kullanılacak olan numuneler, laboratuvar ortamındaki analizleri gerçekleştirilene kadar buzdolabında saklanmıştır. Ölçüm zamanı geldiğinde numunelerin oda sıcaklığına gelmesi beklenmiştir ve sonrasında laboratuvar ortamında TOK, toplam klor ve AOX ölçümleri yapılmıştır.

3.2. Numunelerin Klorlanması

Sodyum hipoklorit (NaClO) çözeltisinden 30 mg/L Cl_2 aktif klor olacak şekilde ara stok çözeltisi hazırlanmıştır. Karıştırma işleminin ardından, İVA karışımları ve bileşenleri 250 mL'lik cam şişelere üst kısımda hava boşluğu kalmayacak şekilde ağzına kadar doldurulmuştur. Her bir numune için 30 mg/L Cl_2 'lik klor dozlaması yapılmıştır. Numunelerin ağızları sıkıca kapatıldıktan sonra 27 °C ve

40 °C'lik etüvde 5 günlük temas süresi boyunca numuneler beklemeye bırakılmıştır.

3.3. Kullanılan Kimyasallar

Üre, kreatinin, ürik asit, laktik asit, albumin, glukuronik asit, sitrik asit, histidin, hippurik asit, glutamik asit, aspartik asit, glysin, lysin, İVA(G), İVA(J) ve İVA(B)'nin hazırlanmasında, sentetik çözeltilerin hazırlanmasında, bakiye klorun, AOX'un ve TOK'nun ölçülmesinde Sigma Aldrich, Merck, Acros Organics, Fluka, Calbiochem marka kimyasallar kullanılmıştır.

3.4. Analitik Yöntemler

3.4.1. Toplam organik karbon (TOK)

İVA karışımları ve bileşenler karıştırıcıda iyi bir şekilde karıştırıldıktan sonra her bir numunenin TOK konsantrasyonları standart metot 5310B'ye göre TOC-L CPH Shimadzu cihazında ölçülmüştür (Şekil 3.1). TOK'larını belirlemek için cihazda NPOC metodu kullanılmıştır. Numune analizine geçilmeden önce standart çözeltileri hazırlanıp okutularak kalibrasyon eğrileri elde edilmiştir. Numuneler önce pH değerinin 2 olması için 1 M'lık hidroklorik asit (HCl) ilave edilerek pH değerleri 2'ye ayarlanmıştır.



Şekil 3.1 TOC-L CPH Shimadzu cihazı

3.4.2. pH

Deneysel çalışmalarda hazırlanan numunelerin ve çözeltilerin pH ölçümü Hanna Instruments HI 2211 ph/ORP Meter cihazı kullanılarak yapılmıştır. Cihaz ile ilgili görsel, Şekil 3.2 'de gösterilmiştir.



Şekil 3.2. Hanna Instruments HI 2211 ph/ORP Meter cihazı

3.4.3. Sıcaklık

TOK ölçümleri yapılan numuneler 300 ml'lik şişelere hava boşluğu kalmayacak şekilde ağzına kadar doldurulmuştur. Bu şekilde hazırlanan numunelere klor dozlanarak hemen şişelerin ağzı kapatılmıştır. Klor dozlanan numuneler el karıştırıcısında 1 dakika karıştırılmıştır. Sonrasında numuneler 27 °C ve 40 °C'lik etüvlere konulmuştur ve numuneler bu iki sıcaklık değerinde 5 gün bekletilmiştir. Nüve EN 500 kullanılarak istenilen sıcaklık değerlerinde ayarlanmıştır. Etüv ile ilgili görsel Şekil 3.3'te gösterilmiştir.



Şekil 3.3. Nüve EN 500 etüv

3.4.4. Bakiye klor ölçümü

Klor dozlanan numuneler 5 günlük bekleme süresi boyunca her gün karıştırıcıda 1 dakika karıştırılmıştır. Bekleme süresinin sonunda bakiye klor ölçümü DPD Ferrous Titrimetrik Metoduna (Standart Metot 4500) göre yapılmıştır. Klor ölçümü yapılan numuneler 130 ml'lik şişelere hava boşluğu kalmayacak şekilde ağzına kadar doldurulmuştur. Hemen sonrasında serbest klorun sönmelenmesini sağlamak için numunelere 1,3 mg/L sodyum sülfid ve numunelerin ölçümleri yapılana kadar bozulmadan daha uzun saklanabilmesi için 0,260 mg/L nitrik asit dozlanmıştır. Numuneler AOX ölçümleri yapılana kadar buzdolabında saklanmıştır.

3.4.5. Adsorplanabilir organik halojen ölçümü

Buzdolabında saklanan numunelerin oda sıcaklığına geldikten sonra Adsorplanabilir Organik Halojenlerin analizleri USPA metot 9020B, 1650 ve TS EN ISO 9562 metotlarına göre Analytik Jena Multi X 2500 cihazında gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.5). Öncelikle APU 2 ünitesine yerleştirilen her bir numunenin içindeki organik halojenler şırınga sistemi ile aktif karbon üzerine adsorbe edilir. AOX cihazının içinde sıcaklığı 1000 °C'ye çıkan fırın ve bu fırının içinde 1000 °C'lik sıcaklığa dayanıklı quartzdan yapılmış cam bir tüp bulunmaktadır. Organik halojenlerin adsorbe edildiği aktif karbonlar bu tüpün içine atılır ve numuneler yüksek sıcaklıkta okside olarak hidrojen halojenlere dönüşür. Hidrojen halojenler taşıyıcı gaz (yüksek saflıkta oksijen) ile içerisinde bulunan su ve girişim yapabilecek maddelerden uzaklaştırılmak amacıyla sülfirik asit bölmesinden geçer. hassas hücrede (sensitive cell'de) bulunan gümüş uçlu proba gelerek burada gümüş iyonları ile titrasyon gerçekleşir. Bu işlemlerin sonunda numunelerin organik halojen değerleri $\mu\text{g/L Cl}$ olarak ölçülür.



Şekil 3.4. Analytik Jena Multi X 2500 cihazı

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

Tez kapsamında gerçekleştirilen çalışmaların bulguları 2 farklı parametre bazında aşağıda sunulmuştur. Çalışmanın ilk bölümünde, farklı pH değerlerindeki İVA ve bileşenlerinin AOX oluşumuna etkisi incelenmiştir. Çalışmanın ikinci bölümünde ise, farklı sıcaklık değerlerindeki İVA ve bileşenlerinin AOX oluşumuna etkisi incelenmiştir. Her iki bölümde elde edilen bulgular literatür bilgileri ile harmanlanarak tartışılmıştır.

4.1. pH'nın AOX Oluşumuna Etkisi

4.1.1. Farklı pH'lardaki İVA bileşenlerinin AOX oluşumuna etkisi

Yüzme Havuzlarının Tabi Olacağı Sağlık Esasları ve Şartları Hakkında Yönetmelik'te yüzme havuzu sularının pH değeri 6,5-7,8 aralığında olması gerektiği belirtilmektedir. Tez kapsamında hazırlanan sentetik çözeltilerde de sınır değerlere yakın pH değerleriyle çalışılmıştır. Suyun pH'ı da farklı DYÜ sınıflarının oluşumunu etkilemektedir (Nikolaou vd., 2004). pH değeri, hem arıtma verimliliğini hem de AOX oluşumunu farklı şekillerde etkileyebilecek kritik bir işletim parametresidir (Kinani vd., 2016). Bu bölümde, 6, 7 ve 8 olmak üzere 3 farklı pH değeri seçilmiştir. Diğer işletim parametreleri ise şunlardır: sıcaklık: 27 °C ve 40 °C; reaksiyon süresi: 5 gün; serbest klor: 30 mg/L Cl₂; İVA ve bileşenleri: 1 mg/L TOK. İVA bileşenlerini içeren numunelerin 27 °C ve 40 °C'deki pH 6, pH 7 ve pH 8'de elde edilen AOX/TOK değerleri sırasıyla Çizelge 4.1 ve Çizelge 4.2'de verilmiştir. Sadece AOX değerleri alınmayıp AOX/TOK oranı dikkate alınarak bir normalizasyon yapılmıştır.

Çizelge 4.1. 27 °C’de pH’nın AOX/TOK oluşumuna etkisi

AOX/TOK (µg/mg)			
İVA Bileşenleri	pH 6	pH 7	pH 8
Üre	105,72	65,27	51,97
Kreatinin	58,01	37,64	48,99
Ürik asit	44,10	79,73	104,86
Laktik asit	112,31	224,24	898,72
Albumin	166	233,02	242,26
Glukuronik asit	48,47	91,07	57,47
Sitrik asit	55,45	576,28	323,04
Histidin	58,28	222,56	199,97
Hippurik asit	103,26	44,26	76,27
Glutamik asit	149,41	49,61	193,87
Aspartik asit	48,78	39,51	467,28
Glisin	97,67	100,65	120,10
Lisin	92,78	145,26	67,97

Çizelge 4.2. 40 °C’de pH’nın AOX/TOK oluşumuna etkisi

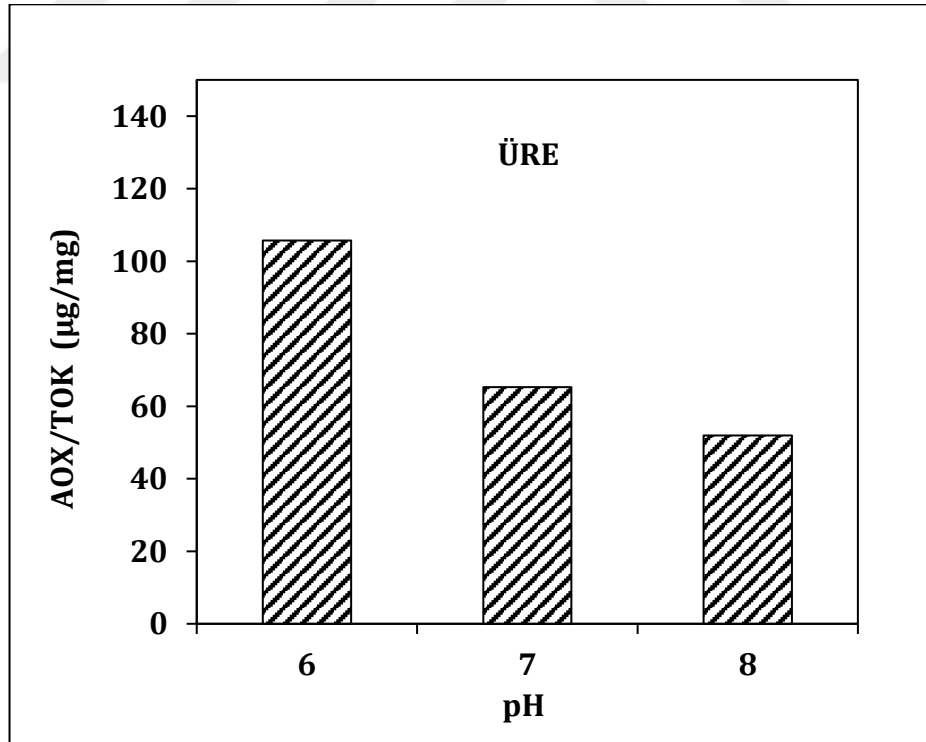
AOX/TOK (µg/mg)			
İVA Bileşenleri	pH 6	pH 7	pH 8
Üre	81,42	188,93	85,78
Kreatinin	61,48	78,44	100,42
Ürik asit	96,47	53,33	48,89
Laktik asit	73,74	287,78	385,66
Albumin	365,85	201,65	305,75
Glukuronik asit	58,62	67,41	54,97
Sitrik asit	137,21	1060,82	203,09
Histidin	322,54	283,62	120,66
Hippurik asit	53,39	43,30	46,97
Glutamik asit	89,20	40,21	58,92
Aspartik asit	91,65	144,22	72,52
Glisin	206,03	73,40	80,55
Lisin	137,47	200,29	146,84

AOX parametresi dezenfeksiyon sonrası oluşabilecek tüm yan ürünler hakkında genel bir bilgi sunmaktadır ve suların içindeki halojenlenmiş (klor, brom ve iyodür) organik madde miktarını göstermektedir. Çizelge 4.1 ve Çizelge 4.2’deki sonuçlar incelendiğinde, pH’nın AOX/TOK oluşumları üzerinde etkisi her bir İVA bileşeni için değişkenlik göstermektedir. 27 °C için yalnızca 5 tane İVA bileşeninde net bir azalma ve artma gözlenmektedir. 40 °C için ise 4 tane İVA bileşeninde net bir azalma ve artma gözlenmektedir.

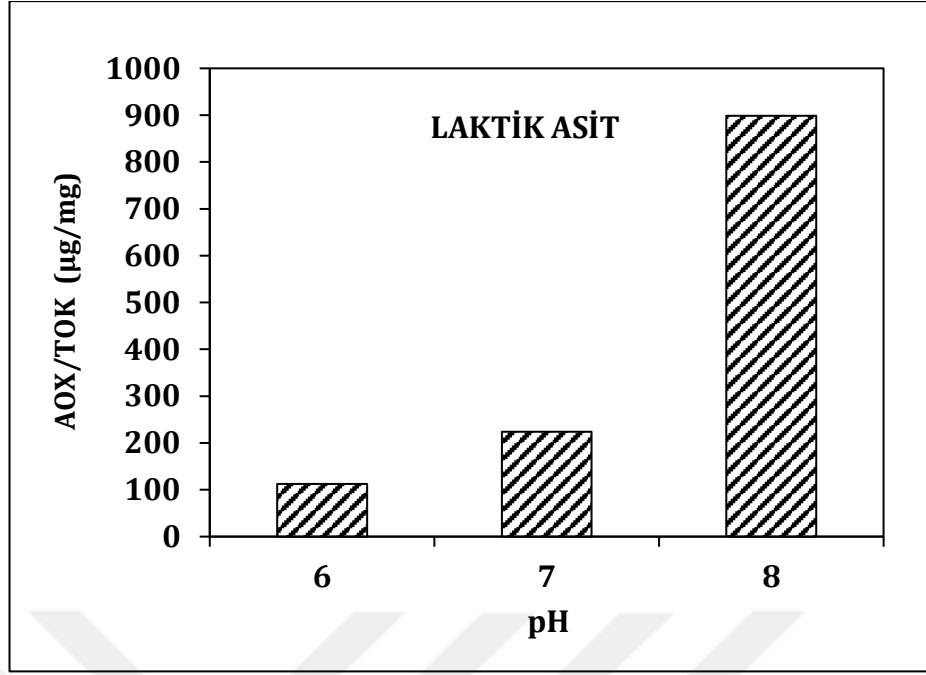
Çizelge 4.1’deki pH değerleri incelendiğinde pH değerinin artmasıyla AOX/TOK değerinde artış görülen 4 İVA bileşeni ürik asit, laktik asit, albumin ve glisindir. Ürik asit için pH 6, 7 ve 8’deki AOX/TOK değerleri sırasıyla 44,10 µg/mg, 79,73 µg/mg, 104,86 µg/mg’dir. Laktik asit için 112,31 µg/mg, 224,24 µg/mg, 898,72 µg/mg’dir. Albumin için 166 µg/mg, 233,02 µg/mg, 242,26 µg/mg’dir. Glisin için

ise bu değerler 97,67 $\mu\text{g}/\text{mg}$, 100,65 $\mu\text{g}/\text{mg}$, 120,10 $\mu\text{g}/\text{mg}$ 'dır. Sonuçlara bakıldığında pH'nın artmasıyla AOX/TOK değerlerindeki artış net bir şekilde görülmektedir. Artan pH ile AOX/TOK değerlerinde azalma görülen İVA bileşeni ise redir. Üre için pH 6, 7 ve 8 'deki AOX/TOK değerleri sırayıyla 105,72 $\mu\text{g}/\text{mg}$, 65,27 $\mu\text{g}/\text{mg}$, 51,97 $\mu\text{g}/\text{mg}$ 'dır.

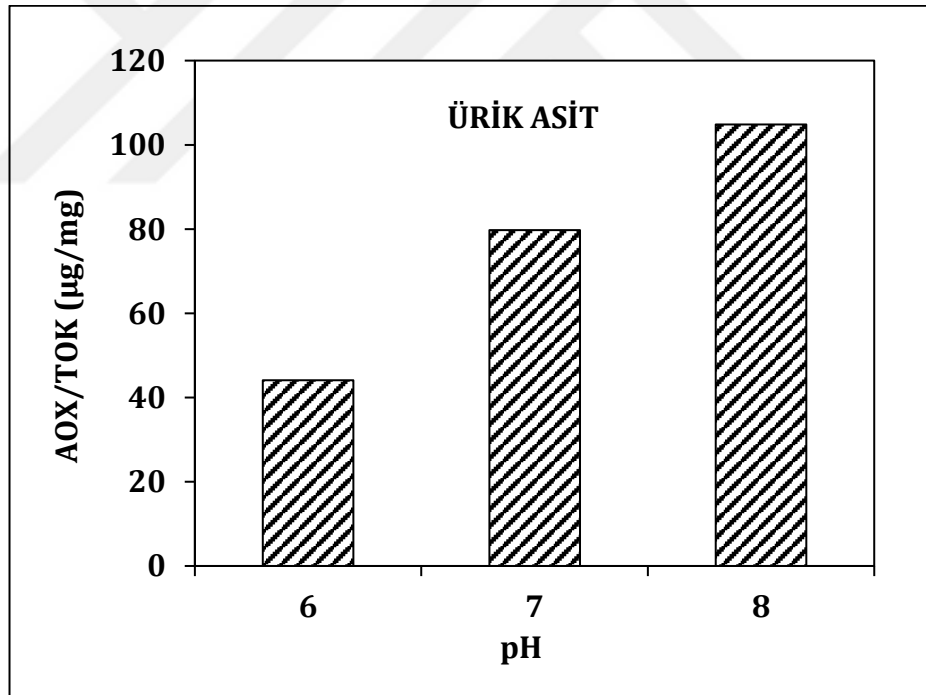
Çizelge 4.2'de pH değerinin artmasıyla AOX/TOK değerinde artış görülen İVA bileşenleri kreatinin ve laktik asittir. Kreatinin için pH 6, 7 ve 8'deki AOX/TOK değerleri sırasıyla 61,48 $\mu\text{g}/\text{mg}$, 78,44 $\mu\text{g}/\text{mg}$, 100,42 $\mu\text{g}/\text{mg}$ 'dır. Laktik asit için 73,74 $\mu\text{g}/\text{mg}$, 287,78 $\mu\text{g}/\text{mg}$, 100,42 $\mu\text{g}/\text{mg}$ 'dır. Artan pH ile AOX/TOK değerlerinde azalma görülen İVA bileşenleri ise ürik asit ve histidindir. Ürik asit için bu değerler sırasıyla 96,47 $\mu\text{g}/\text{mg}$, 53,33 $\mu\text{g}/\text{mg}$, 48,89 $\mu\text{g}/\text{mg}$ 'dır. Histidin için ise 322,54 $\mu\text{g}/\text{mg}$, 283,62 $\mu\text{g}/\text{mg}$, 120,66 $\mu\text{g}/\text{mg}$ 'dır. pH artış ve azalışıyla değişen AOX/TOK değerleri Şekil 4.1, Şekil 4.2, Şekil 4.3, Şekil 4.4, Şekil 4.5, Şekil 4.6, Şekil 4.7, Şekil 4.8 ve Şekil 4.9'da net bir şekilde görülmektedir.



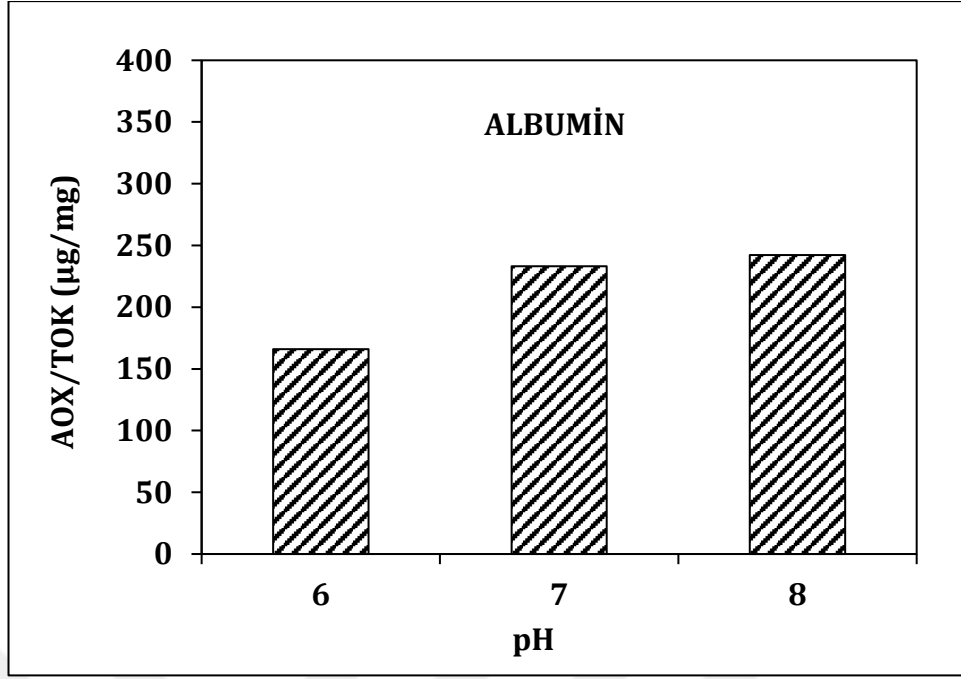
Şekil 4.1. 27 °C'de pH'nın üre için AOX/TOK oluşumuna etkisi



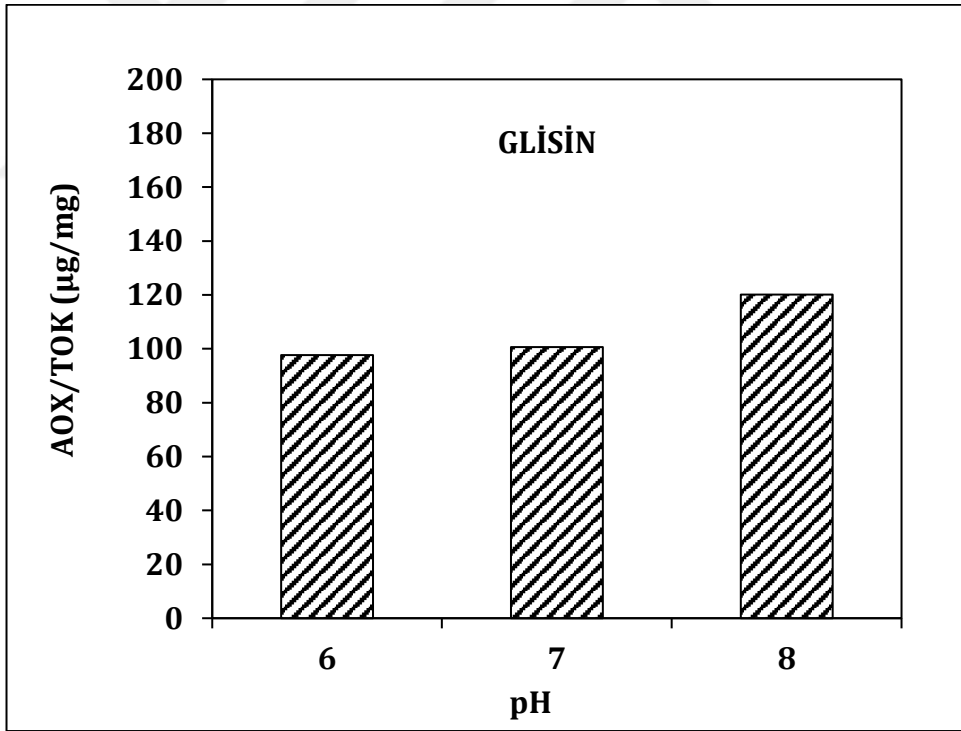
Şekil 4.2. 27 °C'de pH'nın Laktik asit için AOX/TOK oluşumuna etkisi



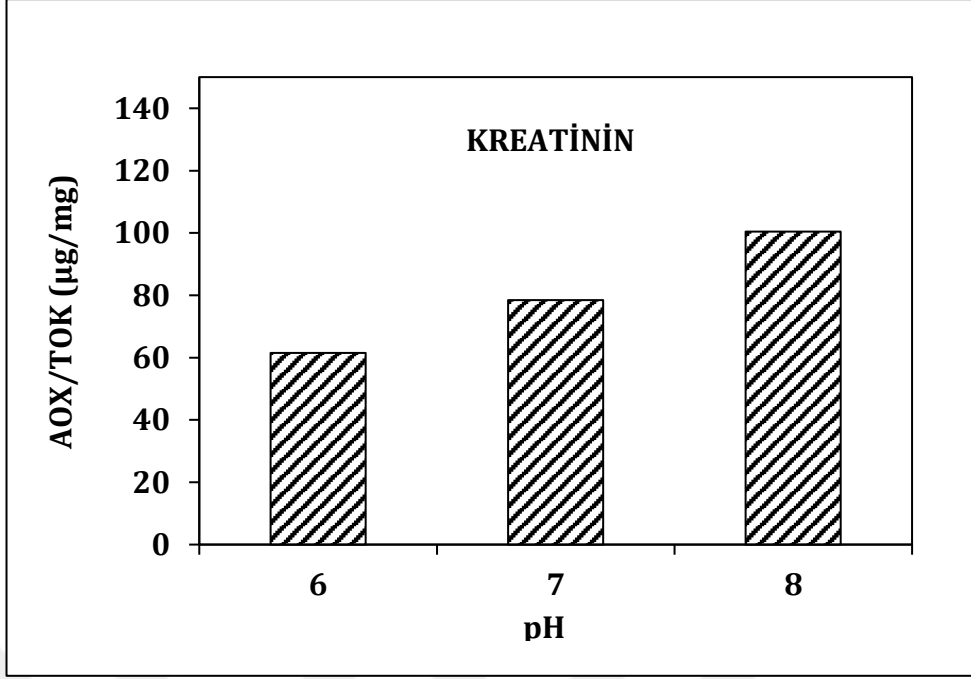
Şekil 4.3. 27 °C'de pH'nın Ürik asit için AOX/TOK oluşumuna etkisi



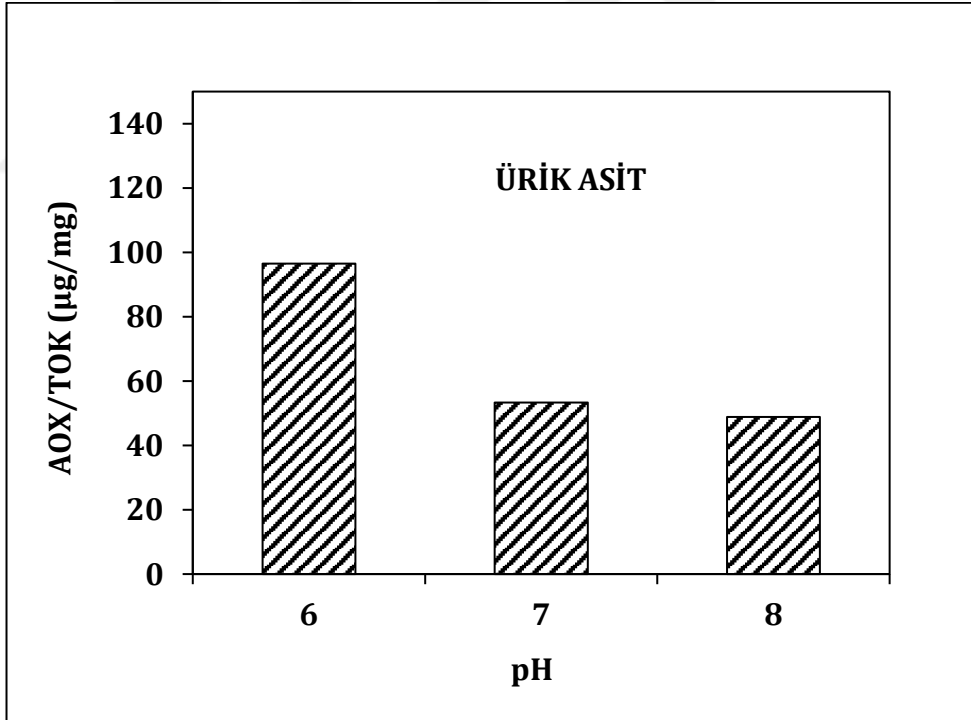
Şekil 4.4. 27 °C'de pH'nın Albumin için AOX/TOK oluşumuna etkisi



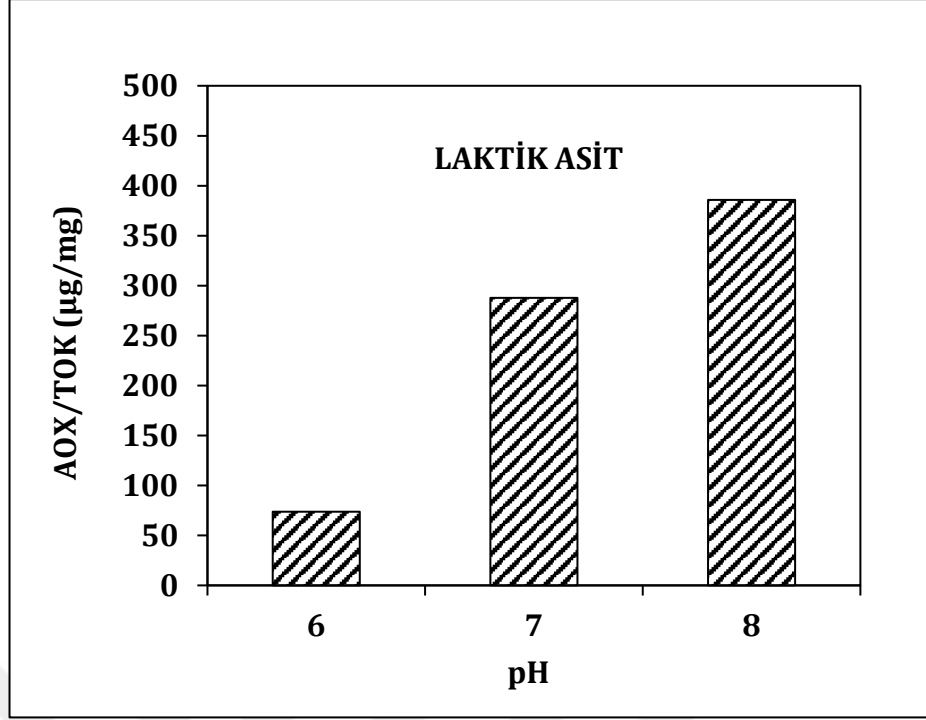
Şekil 4.5. 27 °C'de pH'nın Glisin için AOX/TOK oluşumuna etkisi



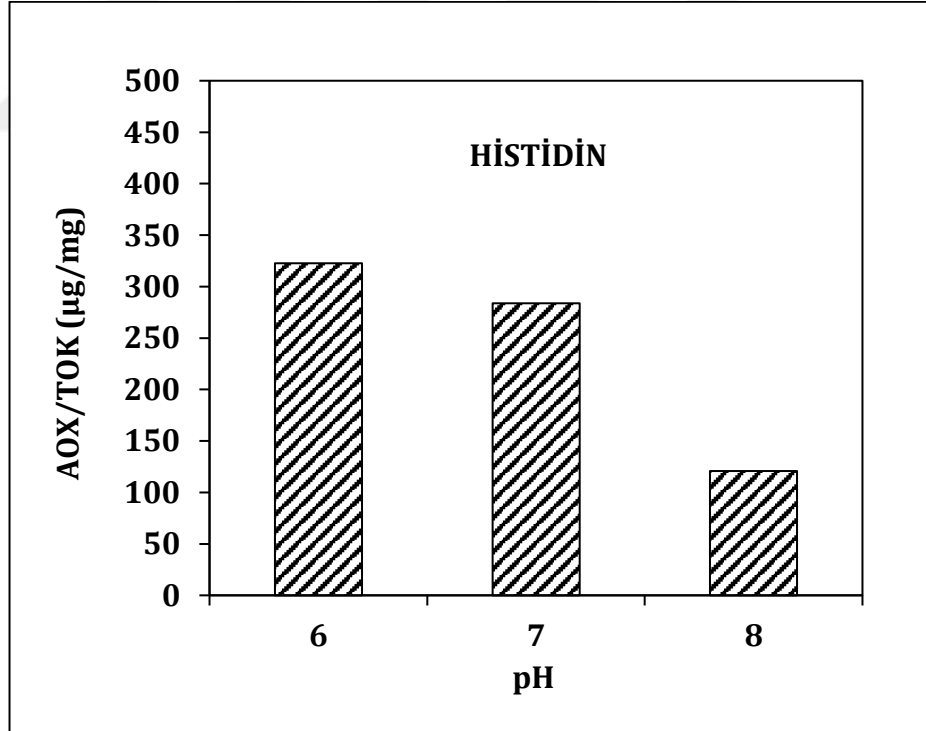
Şekil 4.6. 40 °C'de pH'nın Kreatinin için AOX/TOK oluşumuna etkisi



Şekil 4.7. 40 °C'de pH'nın Ürik asit için AOX/TOK oluşumuna etkisi



Şekil 4.8. 40 °C'de pH'nın Laktik asit için AOX/TOK oluşumuna etkisi



Şekil 4.9. 40 °C'de pH'nın Histidin için AOX/TOK oluşumuna etkisi

AOX parametresi dezenfeksiyon sonrası oluşabilecek tüm yan ürünler hakkında genel bir bilgi sunmaktadır ve suların içindeki halojenlenmiş (klor, brom ve iyodür) organik madde miktarını göstermektedir. Çizelge 4.1 ve Çizelge 4.2'deki

pH 6, 7 ve 8'deki AOX değerleri karşılaştırıldığında her iki izelge için maksimum AOX/TOK değerine pH 7'de ulaşılmıştır. Maximum AOX/TOK değeri 27  C için 576,28  g/mg, 40  C için AOX/TOK değeri 1060,82  g/mg'dır. Albumin için izelge 4.1'deki AOX/TOK değerleri sırasıyla 166  g/mg, 233,02  g/mg, 242,26  g/mg'dır. Literatür çalışmasında sitrik asit pH 7'de klorlanmasıyla çok hızlı bir oranda (2 saat içinde)  nemli miktarda triklorometan (TCM)  retmiştir (Larson ve Rockwell, 1979). Sitrik asitin ardından albümin ikinci en yüksek TCM oluşumunu göstermiştir (Kanan ve Karanfil, 2011). Sitrik asit ve albumin için bu literatür bilgileri değerlendirildiğinde pH 7'de önemli ölçüde DY  artışı olduğundan dolayı AOX/TOK oluşumunu da etkileyip, önemli ölçüde arttırdığı şeklinde yorumlanabilir.

Çizelge 4.2'deki aspartik asitin AOX/TOK değeri incelendiğinde artan pH değeri ile pH 6 'dan pH 7'ye artış, pH 7'den pH 8' e doğru bir azalış görülmektedir. Bir literatür çalışmasında, aspartik asitin klorlanmasıyla ortaya çıkan azotlu N-DYÜ'lerin oluşumu araştırılmıştır. DCAN verimi, aspartik asitin klorlanması sırasında dikloroasetamid (DCAcAm) ve trikloronitrometan (TCNM) gibi diğer N-DY 'lerden daha yüksektir. DCAN, DCAcAm ve TCNM'nin oluşumu, artan temas süresi ile birlikte aspartik asitin klorlanması sırasında ilk artış ve ardından azalan bir eğilim göstermektedir ve N-DYÜ oluşumu pH'dan etkilenmektedir (Chen vd., 2017). alışmalar Aspartik Asit'in, test edilen 20 serbest amino asit arasında en yüksek N-DY  veriminden birine sahip olduğunu göstermektedir (Chu vd., 2012, Yang vd., 2012a). Literatürdeki bilgiler doğrultusunda aspartik asitin klorlanmasından sonra oluşan N-DYÜ'lerin AOX/TOK oluşumunda ilk artışa sonrasında ise azalışa neden olduğu yorumunda bulunulabilir. Literatür bilgileriyle çizelgedeki değerler karşılaştırıldığında aspartik asit için pH'ın artmasıyla AOX/TOK oluşumunda ilk artış ve sonrasındaki azalış literatür bilgileriyle sonuçlar arasında tutarlılık olduğunu göstermektedir.

Havuz sularındaki DY  oluşumunun, havuz suyunun pH değerleriyle ilişkili olduğu bulunmuştur. Yüksek pH değerlerinde yüksek THM oluşumuna yol açan

yüksek pH değerindeki hidroksil grupları, karbon zincir molekülünün hidroliz reaksiyonlarını desteklemektedir ve THM oluşumunu havuz suyunda daha yüksek bir verimle sağlamaktadır (Garcia-Villanova vd., 1997; AWWA 1999; Thacker ve Nitnaware, 2003). Ayrıca, düşük pH değeri, THM oluşumunu düşürmesine rağmen HAA oluşumunda belirgin bir artışa neden olabilir (Singer, 1994). Yapılan tez çalışması kapmasında AOX oluşumunun ürik asit, laktik asit, albumin, glisin ve kreatinininde artması, üre ve histidinde azalmasının pH'ın artmasıyla artan veya pH'ın artmasıyla azalan yan ürünlerden kaynaklı olduğu söylenebilir. Bu durum literatürdeki bilgilerle de tutarlılık göstermektedir.

4.1.2. Farklı pH'lardaki İVA karışımlarının AOX oluşumuna etkisi

İnsan vücut sıvıları, yüzücüler tarafından salınan insan vücudu atımlarının önemli bir kısmını oluşturmaktadır. Bununla birlikte, insanlardan büyük miktarlarda insan vücudu atılımı toplamak ve bunları büyük bir deneysel matris yapmak için saklamak mümkün değildir. Sentetik yüzme havuzu suyunun üretilmesinde kullanılan İVA'lar, insan ter ve idrarında en çok bulunan ve baskın olan ve havuz suyuna sürekli olarak sokulan idrarda bulunan azotlu ve karbonlu bileşiklerden hazırlanmaktadır (Kanan, 2010). Bu nedenle, literatürde yüzücülerin vücut sıvılarını simüle etmek için önerilen üç farklı İVA kullanılmıştır (Putnam, 1971; Judd ve Black, 2000; Borgmann-Strahsen, 2003; Judd ve Bullock, 2003; Goeres vd., 2004; WHO, 2006). Laboratuvarında hazırlanan sentetik İVA'lar, yüzme havuzu sularına verilen gerçek vücut sıvılarına benzemektedir. Bu İVA'lar, vücut sıvılarının ana bileşenlerine bağlı olarak 1: 4 oranında yüzme havuzu suyuna salındığı tahmin edilen idrar ve terin temeline dayanarak geliştirilmiştir (Putnam, 1971; Judd ve Black, 2000; Borgmann-Strahsen, 2003; Judd ve Bullock, 2003; Goeres ve arkadaşları, 2004; WHO, 2006). Literatürde kullanılmış ve tarif edilmiş olan üç İVA şöyledir: İVA(G): Goeres ve diğerleri (2004) tarafından önerilen İVA, İVA(J): Judd ve Bullock (2003) tarafından önerilen İVA, ve İVA(B): Borgmann-Strahsen (2003) tarafından önerilen İVA'dır.

Bu bölümde, 6, 7 ve 8 olmak üzere 3 pH değeri seçilmiştir. Diğer işletim parametreleri ise şunlardır: sıcaklık: 27 °C ve 40 °C; reaksiyon süresi: 5 gün; serbest klor: 30 mg/L Cl₂; İVA(G), (J), (B): 1 mg/L TOK. Bu çalışmada kullanılan literatürdeki 3 farklı İVA karışımını içeren numunelerin 27 °C ve 40 °C'deki pH 6, pH 7 ve pH 8'de elde edilen AOX/TOK değerleri sırasıyla Çizelge 4.3 ve Çizelge 4.4'te verilmiştir.

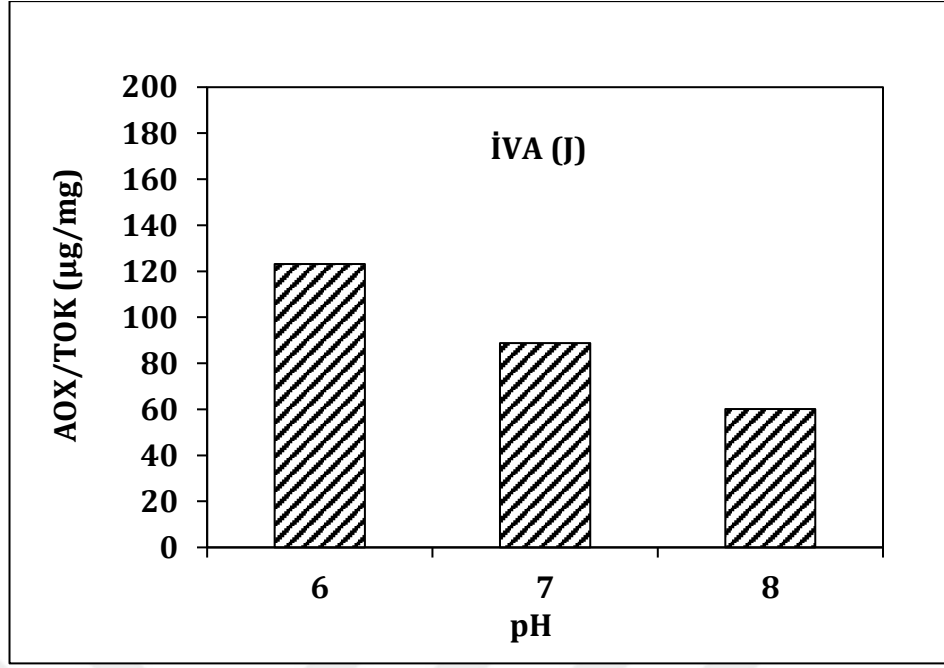
Çizelge 4.3. 27 °C'de pH'nın AOX/TOK oluşumuna etkisi

AOX/TOK (µg/mg)			
İVA Türleri	pH 6	pH 7	pH 8
İVA (G)	93,99	112,09	106,27
İVA (J)	123,22	88,79	60,17
İVA (B)	90,07	62,68	69,7

Çizelge 4.4. 40 °C'de pH'nın AOX/TOK oluşumuna etkisi

AOX/TOK (µg/mg)			
İVA Türleri	pH 6	pH 7	pH 8
İVA (G)	220,18	252,40	153,80
İVA (J)	116,35	132,66	129,33
İVA (B)	94,06	95,57	92,03

Çizelge 4.3 ve Çizelge 4.4'ün sonuçları incelendiğinde pH'ın artmasıyla AOX/TOK oluşumları üzerinde sabit bir artış yada azalış trendi yakalanamamış, her birinin kendisine ait artma-azalma eğilimleri olduğu gözlenmiştir. Bir tek çizelge 4.3'deki İVA(J)'de pH'ın artmasıyla AOX/TOK değerinde bir azalış görülmektedir. Bu azalış Şekil 4.10'da net bir şekilde görülmektedir.



Şekil 4.10. 27 °C'de pH'nın İVA (J) için AOX/TOK oluşumuna etkisi

İVA(G)'nin AOX/TOK değerleriyle İVA(J) ve İVA(B)'nin değerleri karşılaştırıldığında, her iki çizelgede de İVA(G)'nin AOX/TOK değeri diğer İVA'ların pH değerlerine göre daha yüksektir. Çizelge 4.3'e baktığımızda bir tek pH 6 için İVA(J)'nin AOX/TOK değeri diğer İVA'lara göre en yüksektir ve AOX/TOK değeri 123,22 µg/mg'dır.

Her iki çizelgede İVA(G) için en yüksek AOX/TOK değerleri pH 7'de gözlenmektedir. Bu değerler sırasıyla 112,09 µg/mg ve 252,40 µg/mg'dır. Değerlere baktığımızda İVA(G)'nin AOX/TOK değerlerinin yüksek çıkmasının nedenini, İVA(G)'nin bileşiminde İVA(J) ve (B)'ye kıyasla daha fazla ve farklı bileşenler bulundurmasıdır. Bu durumun İVA(G)'nin AOX/TOK değerlerinin yüksek çıkmasına neden olduğu yorumu yapılabilir.

Her bir İVA bileşeninin oluşturduğu AOX değeride farklılık göstermektedir. Üre, kreatinin, ürik asit, serbest veya birleşik amino asitler (küçük peptitler) ve diğerleri, insan vücudu sıvılarında, klor talebi ve yüzme havuzlarında muhtemel DYÜ'lerin oluşumu üzerinde etkili olduğu varsayılan en bol bulunan bileşiklerdir (Hureiki vd., 1994; Li ve Blatchelly III, 2007). Genellikle doğada bulunan bir protein modeli olarak kullanılan albümin proteini (Hureiki vd.,

1994), insan vücudu proteinlerini ve peptitleri ve yüzme havuzu suyunda oluşması muhtemel olan amino asitleri taklit etmek amacıyla İVA'da(G) kullanılmaktadır (Kanan, 2010). Bir literatür çalışmasında, albuminin klor ile reaksiyonu, daha yüksek pH'da (bir baz katalizli reaksiyon) tercih edilmektedir (Mabey ve Mill, 1978); bunun nedeni, albümin ayrışması pH'daki artışla artar, bu da daha fazla öncül madde oluşumuna neden olmaktadır (Kanan, 2010). İVA(G)'yi oluşturan bileşenlerin içinde laktik asit ve albumin de bulunmaktadır. Bir önceki kısımda İVA bileşenlerinin artan pH ile AOX oluşumu üzerindeki etkisi incelendiğinde laktik asitin AOX değeri (Çizelge 4.1. ve Çizelge 4.2.'de) artan pH ile birlikte artış göstermektedir. İVA(G)'nin diğer İVA'lara kıyasla AOX değerinin yüksek olmasının nedeninin bileşenlerinde bulunan laktik asit ve albuminden kaynaklandığı söylenebilir.

4.2. Sıcaklığın AOX Oluşumuna Etkisi

Tezin bu bölümünde, yukarıda verilen sonuçlar sıcaklığın etkisi açısından yeniden değerlendirilip sunulmuştur.

4.2.1. Farklı sıcaklıktaki İVA bileşenlerinin AOX oluşumuna etkisi

Bu bölümdeki araştırmanın amacı, sıcaklığın İVA bileşenleri için AOX oluşumu üzerindeki etkisini incelemektir. Deneyler 27 °C ve 40 °C olmak üzere iki farklı sıcaklık değeri seçilmiştir. Diğer işletim parametreleri ise şunlardır: pH: 6, 7 ve 8; reaksiyon süresi: 5 gün; serbest klor: 30 mg/L Cl₂; İVA bileşenleri: 1 mg/L TOK. İVA bileşenlerini içeren numunelerin 27 °C ve 40 °C'de elde edilen AOX/TOK değerleri sırasıyla Çizelge 4.5, Çizelge 4.6 ve Çizelge 4.7'de verilmiştir.

Çizelge 4.5. pH 6 'da sıcaklığın AOX/TOK oluşumuna etkisi

AOX/TOK (µg/mg)		
İVA Bileşenleri	27 °C	40 °C
Üre	105,72	81,42
Kreatinin	58,01	61,48
Ürik asit	44,10	96,47
Laktik asit	112,31	73,74
Albumin	166	365,85
Glukuronik asit	48,47	58,62
Sitrik asit	55,45	137,21
Histidin	58,28	322,54
Hippurik asit	103,26	53,39
Glutamik asit	149,41	89,20
Aspartik asit	48,78	91,65
Glisin	97,67	206,03
Lisin	92,78	137,47

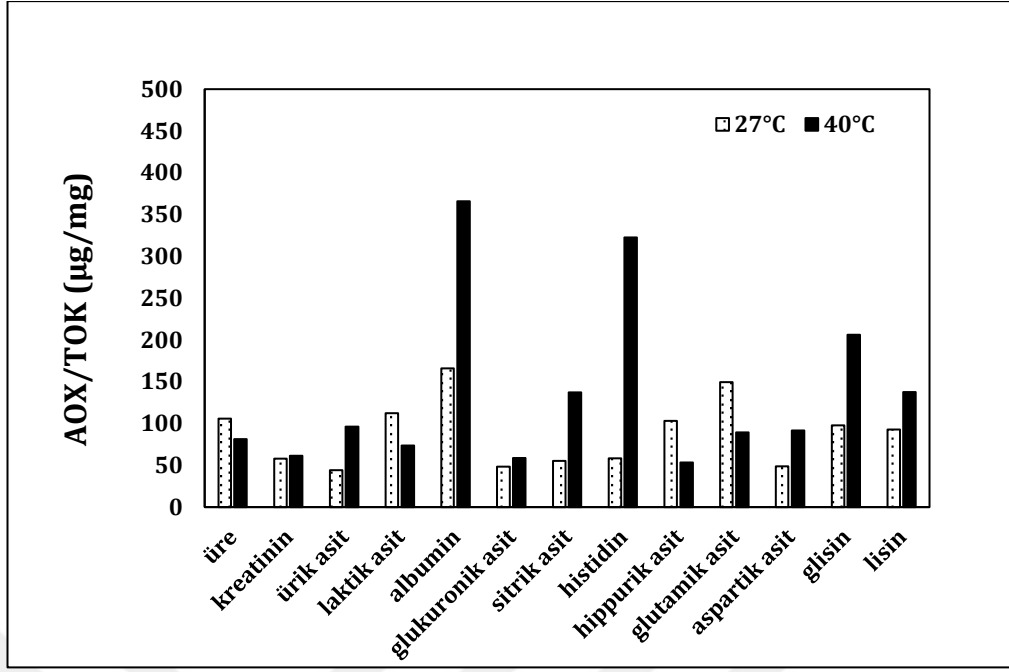
Çizelge 4.6. pH 7'de sıcaklığın AOX/TOK konsantrasyonlarına etkisi

AOX/TOK (µg/mg)		
İVA Bileşenleri	27 °C	40 °C
Üre	65,27	188,93
Kreatinin	37,64	78,44
Ürik asit	79,73	53,33
Laktik asit	224,24	287,78
Albumin	233,02	201,65
Glukuronik asit	91,07	67,41
Sitrik asit	576,28	1060,82
Histidin	222,56	283,62
Hippurik asit	44,26	43,30
Glutamik asit	49,61	40,21
Aspartik asit	39,51	144,22
Glisin	100,65	73,40
Lisin	145,26	200,29

Çizelge 4.7. pH 8’de sıcaklığın AOX/TOK konsantrasyonlarına etkisi

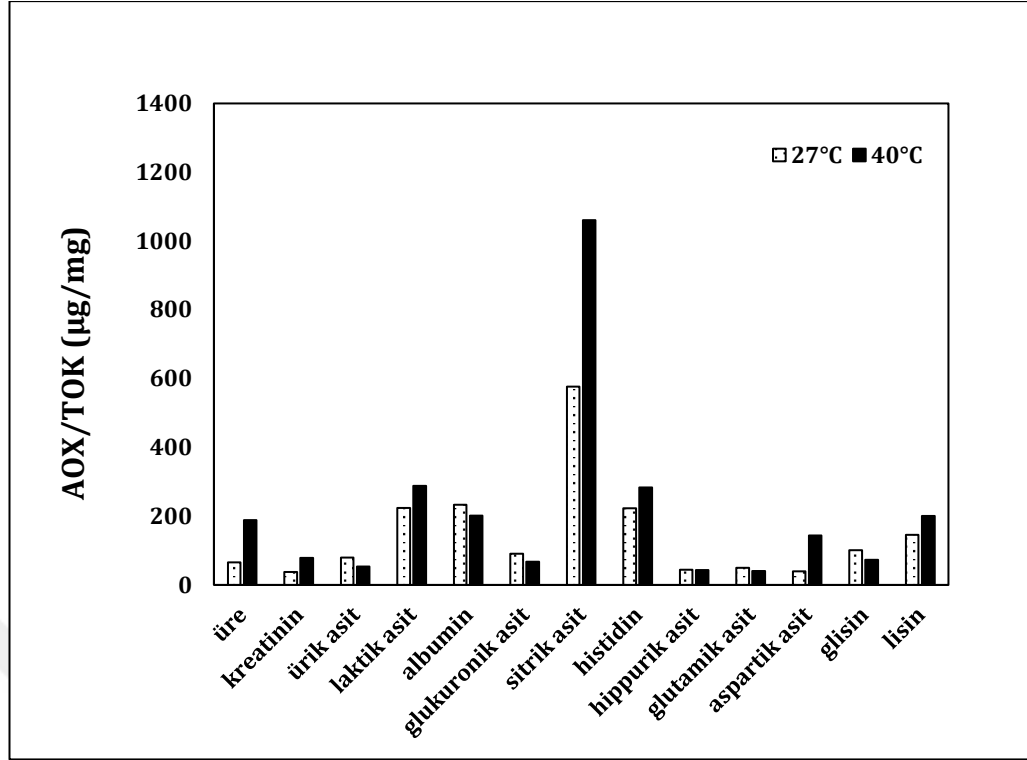
AOX/TOK (µg/mg)		
İVA Bileşenleri	27 °C	40 °C
Üre	51,97	85,78
Kreatinin	48,99	100,42
Ürik asit	104,86	48,89
Laktik asit	898,72	385,66
Albumin	242,26	305,75
Glukuronik asit	57,47	54,97
Sitrik asit	323,04	203,09
Histidin	199,97	120,66
Hippurik asit	76,27	46,97
Glutamik asit	193,87	58,92
Aspartik asit	467,28	72,52
Glisin	120,10	80,55
Lisin	69,97	146,84

İlk olarak Çizelge 4.5 incelendiğinde pH 6’daki İVA bileşenlerinin 27 °C ve 40 °C’deki AOX/TOK oluşumu değişimleri verilmiştir. Artan sıcaklık değerleriyle beraber kreatinin, ürik asit, albumin, glukuronik asit, sitrik asit, histidin, aspartik asit, glisin ve lisin için AOX/TOK değerleri artış göstermektedir. Sadece 4 tane İVA bileşeninin AOX/TOK oluşumunda azalma görülmektedir. Azalma görülen İVA bileşenleri üre, laktik asit, hippurik asit ve glutamik asittir. Bu değerler üre için sırasıyla 105,72 µg/mg, 81,42 µg/mg; laktik asit için 112,31 µg/mg, 73,74 µg/mg; hippurik asit için 103,26 µg/mg, 53,39 µg/mg; glutamik asit için 149,41 µg/mg, 89,20 µg/mg’dir. Artan sıcaklık değeriyle artış ve azalış trendleri gösteren AOX/TOK konsantrasyonu değerleri Şekil 4.11’de sunulmuştur.



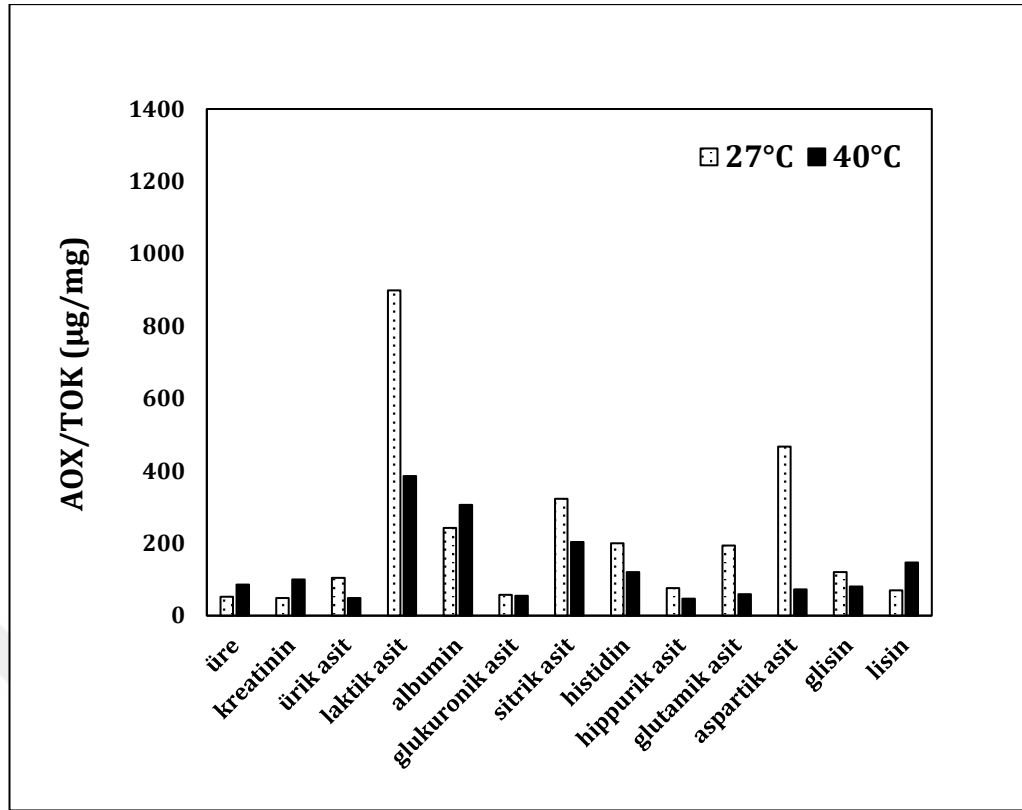
Şekil 4.11. Sıcaklığın İVA bileşenleri için AOX/TOK oluşumuna etkisi (pH 6)

Çizelge 4.6.'yı incelediğimizde, pH 7'deki İVA bileşenlerinin 27 °C ve 40 °C'deki AOX/TOK oluşumu değişimleri verilmiştir. Artan sıcaklık değerleriyle üre, kreatinin, laktik asit, sitrik asit, histidin, aspartik asit ve lisin için AOX/TOK oluşumu değerleri artış eğilimi göstermektedir. Artan sıcaklık değeriyle beraber AOX/TOK oluşumunda azalma görülen İVA bileşenleri ise ürik asit, albumin, glukuronik asit, hippurik asit, glutamik asit ve glisindir. İVA bileşenlerinin sıcaklığa bağlı AOX/TOK oluşumundaki artış ve azalış değerleri Şekil 4.12'de sunulmuştur.



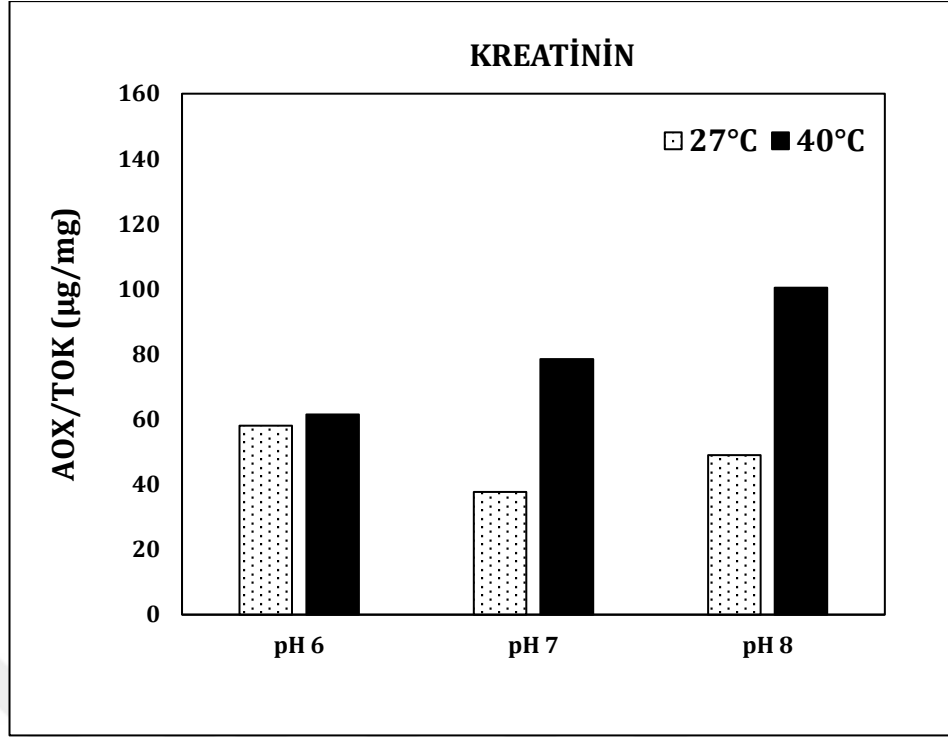
Şekil 4.12. Sıcaklığın İVA bileşenleri için AOX/TOK oluşumuna etkisi (pH 7)

Çizelge 4.7.'yi incelediğimizde ise pH 8'deki İVA bileşenlerinin 27 °C ve 40 °C'deki AOX/TOK oluşumu değişimleri verilmiştir. Çizelge 4.5 ve Çizelge 4.6'ya kıyasla bu çizelgedeki İVA bileşenlerinin AOX/TOK değerlerinde artan sıcaklık değerleriyle beraber çoğunlukla azalan bir eğilim gözlenmektedir. Azalan AOX değeri gösteren İVA bileşenleri ürik asit, laktik asit, glukuronik asit, sitrik asit, histidin, hippurik asit, glutamik asit, aspartik asit ve glisindir. Artan sıcaklık değeriyle beraber sadece 4 İVA bileşeninin AOX/TOK oluşumunda azalma görülmektedir. Bu İVA bileşenleri ise üre, kreatinin, albumin ve lisindir. İVA bileşenlerindeki artış ve azalış değişimleri Şekil 4.13'te sunulmuştur.

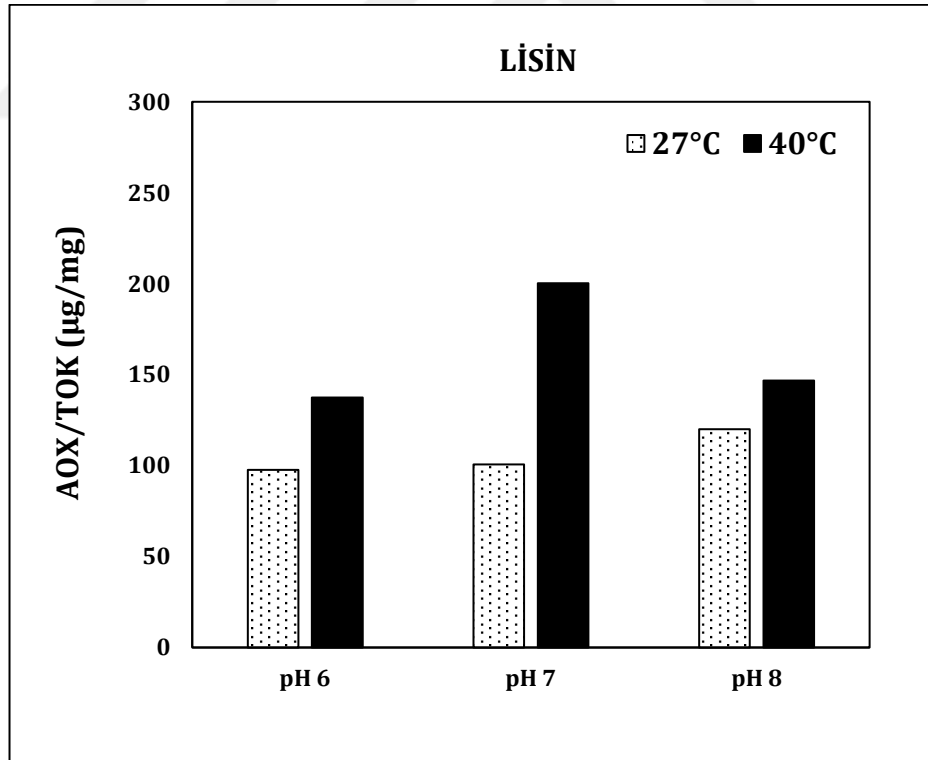


Şekil 4.13. Sıcaklığın İVA bileşenleri için AOX/TOK oluşumuna etkisi (pH 8)

Bileşenlerin AOX/TOK oluşumu değerleri ayrı incelendiğinde sadece kreatinin ve lisinde artan sıcaklığa bağlı olarak AOX/TOK değerinde net artış trendi gözlenmektedir. Kreatininin 27 °C ve 40 °C'deki AOX/TOK değişimi sırasıyla pH 6 için 58,01 µg/mg – 61,48 µg/mg, pH 7 için 37,64 µg/mg – 78,44 µg/mg, pH 8 için 48,99 µg/mg – 100,42 µg/mg'dır. Lisinin 27 °C ve 40 °C'deki AOX/TOK değerleri pH 6 için 92,78 µg/mg – 137,47 µg/mg, pH 7 için 145,26 µg/mg – 200,29 µg/mg, pH 8 için 69,97 µg/mg – 146,84 µg/mg'dır. Kreatinin ve lisinin AOX/TOK oluşumundaki artış Şekil 4.14 ve 4.15'te gösterilmiştir.

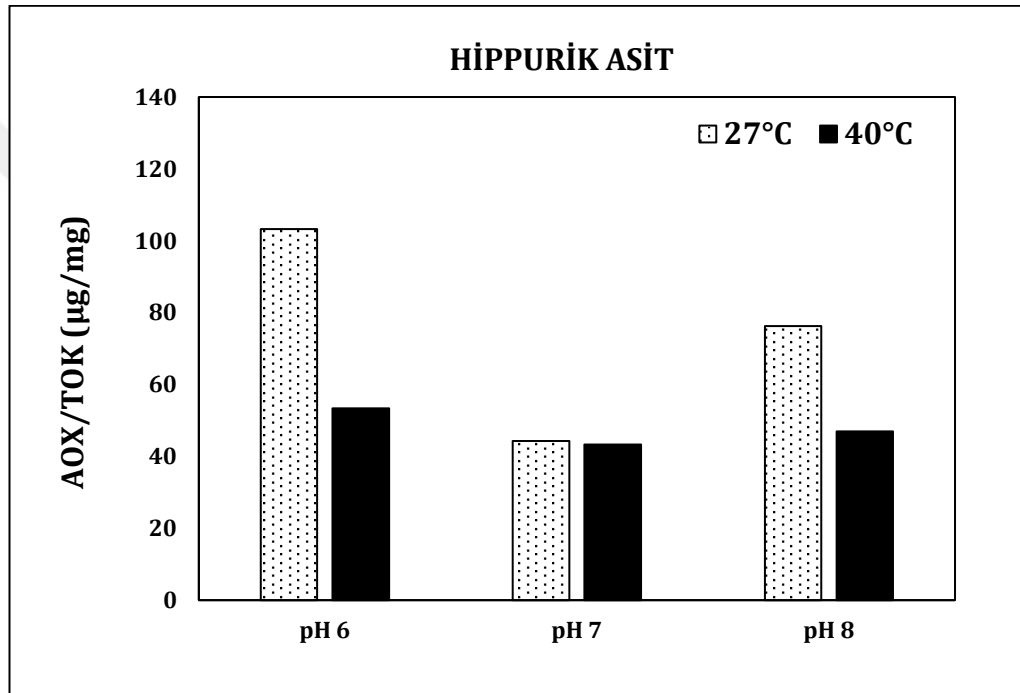


Şekil 4.14. Kreatinin farklı sıcaklıktaki AOX/TOK değişimi

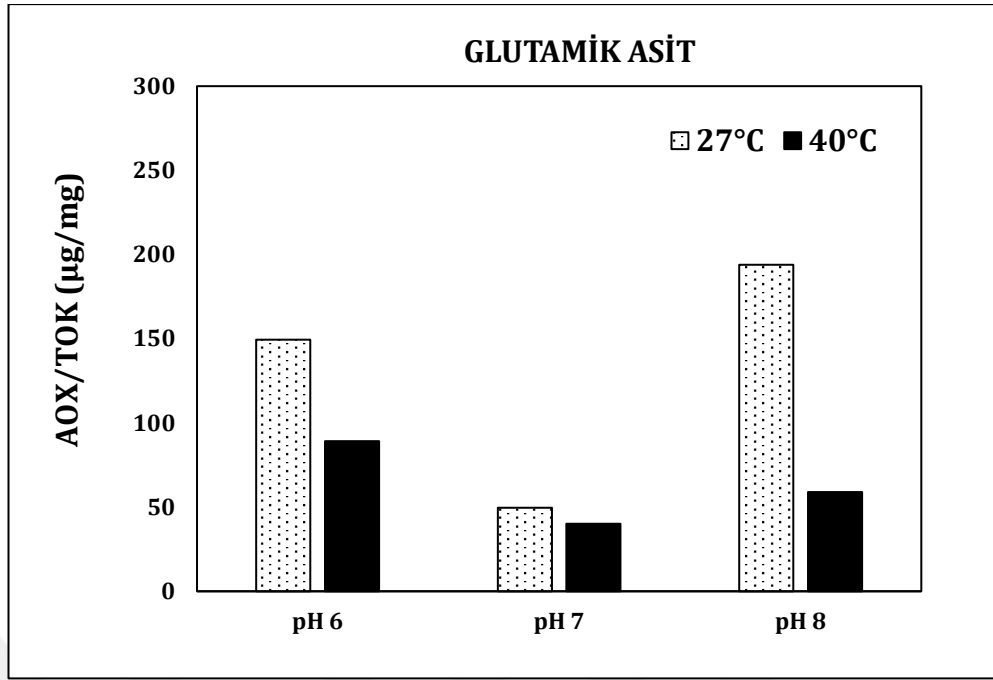


Şekil 4.15. Lisinin farklı sıcaklıktaki AOX/TOK değişimi

Sıcaklığa bağlı olarak AOX/TOK değerlerinde net azalış trendi hippurik asit ve glutamik asit için gözlenmektedir. Hippurik asit için 27 °C ve 40 °C'deki sıcaklık artışıyla azalan AOX/TOK değerleri sırasıyla pH 6'da 103,26 µg/mg – 53,39 µg/mg, pH 7'de 44,26 µg/mg – 43,30 µg/mg, pH 8'de 76,27 µg/mg – 46,97 µg/mg'dır. Glutamik asit için ise bu değerler sırasıyla pH 6'da 149,41 µg/mg – 89,20 µg/mg, pH 7'de 49,61 µg/mg – 40,21 µg/mg, pH 8'de 193,87 µg/mg – 58,92 µg/mg'dır. Hippurik asit ve glutamik asit asitin artan sıcaklıkla AOX/TOK değerlerindeki azalış trendi Şekil 4.16 ve 4.17'de gösterilmiştir.

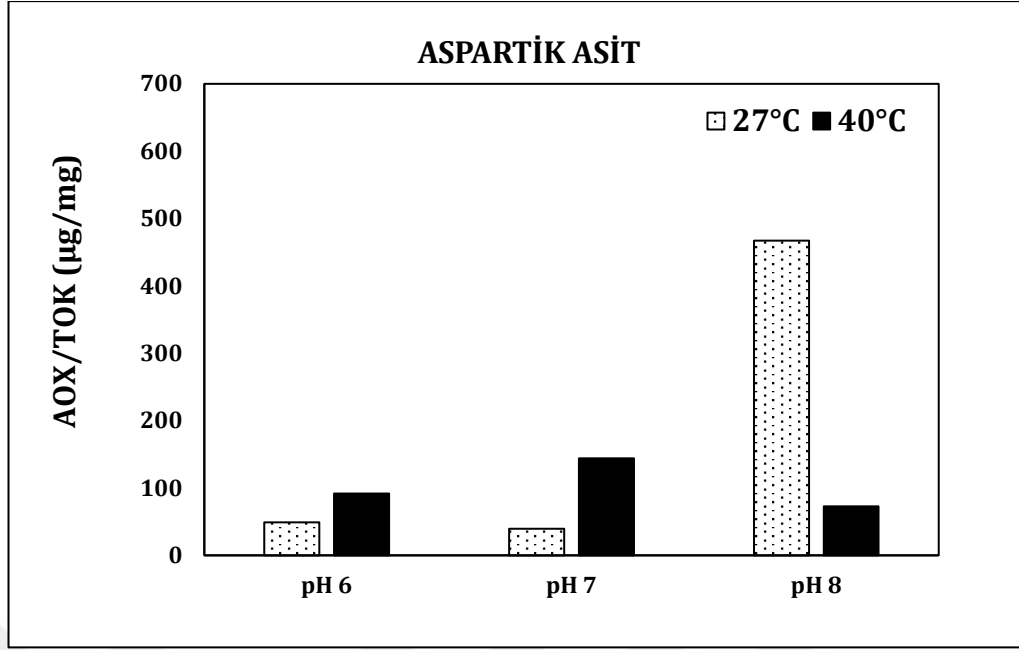


Şekil 4.16. Hippurik asitin farklı sıcaklıktaki AOX/TOK değişimi



Şekil 4.17. Glutamik asitin farklı sıcaklıktaki AOX/TOK değişimi

Çizelgeler incelendiğinde aspartik asitin artan sıcaklıkla birlikte AOX konsantrasyonunda ilk olarak artma sonrasında azalma gözlenmektedir. Bu değerler sırasıyla pH 6'da 48,78 µg/mg – 91,65 µg/mg, pH 7'de 39,51 µg/mg – 144,22 µg/mg, 467,28 µg/mg – 72,52 µg/mg'dır. Aspartik asitle ilgili bir literatür çalışmasında, aspartik asitin klorlanmasıyla ortaya çıkan azotlu dezenfeksiyon yan ürünlerinin (N-DYÜ'ler) oluşumu artan sıcaklıkla birlikte farklılık göstermektedir. Yüksek sıcaklıklar DCAN ve DCaAm oluşumunu azaltmıştır, ancak TCNM oluşumunu arttırmaktadır (Chen vd., 2017). Azotlu yan ürünlerin artan sıcaklıkla birlikte farklılık göstermiş olması AOX konsantrasyonlarını da etkilemektedir. Klorlu sularda, ölçülen bireysel DYÜ'ler AOX'in sadece %40-70'ini oluşturmaktadır (Pressman vd., 2010; Richardson 2011). Literatür bilgisini göz önünde bulundurduğumuzda aspartik asit için AOX artış ve azalışın pH 6 ve pH 7'de sıcaklığın artmasıyla artan, pH 8 için sıcaklığın artmasıyla azalan DYÜ oluşumunun neden olduğu yorumu yapabilmektedir. Aspartik asitin sıcaklıkla değişen AOX/TOK değişimi Şekil 4.18'de sunulmuştur.



Şekil 4.18. Aspartik asitin farklı sıcaklıktaki AOX/TOK değişimi

Yapılan farklı literatür çalışmalarının sonuçlarına bakıldığında daha yüksek su sıcaklığı, klorun halojenli DYÜ öncüleri ile reaktivitesini arttırmaktadır. Su sıcaklığının arttırılması, hem reaksiyon oranlarını hem de sayısız organik halojenin oluşum seviyesini de arttırdığı tespit edilmiştir (Kinani vd., 2016). THM'lerin, HAA'ların ve HNM'lerin oluşumunu farklı şekilde etkilemektedir. 40 ° C sıcaklıkta daha fazla THM ve HAA oluşturmaktadır. Sıcaklığın etkisiyle, THM'lerin verimi üzerine, HAA'ların oluşumundan daha fazla etkili olmuş ve THM ve HNM miktarı iki katına çıkmıştır (Kanan, 2010). Sıcaklık artışıyla yan ürünlerdeki artışın ve azalışın AOX değerlerinde de artış ve azalışa neden olduğu söylenebilir.

Bu bölümde tez çalışması kapsamında yapılan deneysel çalışmalardan ve literatür araştırmalarından yola çıkıldığında, sıcaklık artışının klorlama sonrası İVA bileşenlerinin oluşturduğu organik halojenli dezenfeksiyon yan ürünlerini genelde arttırdığı sonucuna varılabilmektedir. Bunun yanında sıcaklık arttıkça değişen AOX/TOK değerleri gözlemlenmektedir.

4.2.2. Farklı sıcaklıklardaki İVA'ların AOX oluşumuna etkisi

Bu bölümdeki araştırmanın amacı, sıcaklığın İVA(G), İVA(J) ve İVA(B) için AOX oluşumu üzerindeki etkisini incelemektir. Deneylerde 27 °C ve 40 °C olmak üzere iki farklı sıcaklık değeri seçilmiştir. Diğer işletim parametreleri ise şunlardır: pH: 6, 7 ve 8; reaksiyon süresi: 5 gün; serbest klor: 30 mg/L Cl₂; İVA bileşenleri: 1 mg/L TOK. İVA numunelerinin 27 °C ve 40 °C'de elde edilen AOX/TOK değerleri sırasıyla Çizelge 4.8, 4.9 ve 4.10'de verilmiştir.

Çizelge 4.8. pH 6 'da sıcaklığın AOX/TOK oluşumuna etkisi

AOX/TOK (µg/mg)		
İVA Türleri	27 °C	40 °C
İVA (G)	93,99	220,18
İVA (J)	123,22	116,35
İVA (B)	90,07	94,06

Çizelge 4.9. pH 7 'de sıcaklığın AOX/TOK oluşumuna etkisi

AOX/TOK (µg/mg)		
İVA Türleri	27 °C	40 °C
İVA (G)	112,09	252,40
İVA (J)	88,79	132,66
İVA (B)	62,68	129,33

Çizelge 4.10. pH 8 'de sıcaklığın AOX/TOK oluşumuna etkisi

AOX/TOK (µg/mg)		
İVA Türleri	27 °C	40 °C
İVA (G)	106,27	153,80
İVA (J)	60,17	129,33
İVA (B)	69,70	92,03

Çizelge 4.8'de sıcaklık artışının İVA(G), İVA(J) ve İVA(B) 'nin AOX oluşumu üzerindeki etkisini göstermektedir. Sıcaklık DYÜ'leri önemli ölçüde arttırdığından (Amer, 2010), AOX oluşumu da DYÜ'lerin artmasıyla etkilenmektedir. Sonuçlara baktığımızda AOX oluşumu artan sıcaklık değeriyle beraber artış göstermektedir. Sıcaklık artışıyla İVA(G)'nin pH 6,7 ve 8'deki AOX/TOK oluşumu değeri sırasıyla 220,18 µg/mg, 252,40 µg/mg ve 153,80 µg/mg'dır. İVA(J)'nin sıcaklık artışıyla pH 6, 7 ve 8 için AOX/TOK değerleri sırasıyla 116,35 µg/mg, 132,66 µg/mg ve 129,33 µg/mg'dır. İVA(B)'deki AOX/TOK oluşumu değerleri ise sırasıyla 94,06 µg/mg, 95,57 µg/mg ve 92,03 µg/mg'dır.

İVA(G) ve İVA(B) için pH 6,7 ve 8'deki sıcaklık artışıyla oluşan AOX değerlerinde sabit bir artış trendi görülmektedir. İVA(J) için pH 7 ve 8'deki sıcaklığa bağlı AOX/TOK değerlerinde ise artış trendi yakalanmaktadır. Sıcaklık artışıyla İVA(G)'nin İVA(J) ve İVA(B)'ye kıyasla AOX/TOK değerleri en yüksek seviyededir. En düşük seviyedeki AOX/TOK değerleri ise İVA(B)'de görülmektedir. İVA'ların en yüksek AOX değerleri 40 °C'de pH 7'de hazırlanan sentetik numunelerde gözlenmektedir. İVA(G), (J) ve (B) için en yüksek AOX/TOK değerleri sırasıyla 252,40 µg/mg, 132,66 µg/mg ve 95,57 µg/mg'dır.

İVA'larla ilgili yapılmış olan bir literatür çalışması, tüm İVA'ların yüksek HAA'ya, özellikle DCAA, oluşum potansiyeline sahip olduğunu göstermektedir. İVA(B) ve İVA(J), serbest amino asitleri, histidin ve aspartik asitleri nedeniyle daha yüksek HAA oluşum potansiyeli göstermektedir. Bu özel iki amino asit önceki

Çalışmalarda yüksek HAA oluşum potansiyeli göstermiştir (Hong ve ark. 2008). Sıcaklık artışı ile, N-DYÜ'lerin oluşma ve ayrışma oranları artmaktadır (Chen vd., 2017). Sitrik asitin düşük klor tüketime rağmen, hippurik asit dışındaki diğer bileşenlere kıyasla diğer tüm tek tek bileşenlerden önemli ölçüde daha yüksek TCM ve DCAA oluşumu sergilediğini göstermiştir (Kanan, 2010).

Literatür araştırmalarından yola çıkıldığında sıcaklık artışıyla İVA(G), (J) ve (B)'deki AOX/TOK değerlerinin her bir İVA karışımında farklı olmasının nedeni İVA'ları oluşturan bileşenlerin farklı olmasından dolayıdır. Bileşenlerin farklı olması ortaya çıkacak yan ürünlerin farklı olması demektir ve AOX'da ortaya çıkan bu organik halojenli yan ürünlere göre etkilenmektedir. Yapılan tez çalışması kapmasında dezenfeksiyon sonrası oluşan yan ürünleri incelemediğimiz için literatür çalışmalarından yola çıkacak olursak, sıcaklık parametresinin İVA(G), (J) ve (B)'nin AOX/TOK oluşumunda artışa neden olduğu yorumu yapılabilir.

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Tez kapsamında yapılan deneysel çalışmalarda elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir:

- Farklı pH'lardaki İVA karışımlarının ve İVA bileşenlerinin AOX oluşumuna etkisi incelenmiştir. Her bir İVA karışımı ve bileşenine ait spesifik trendler gözlenmiştir. Bazı İVA ve bileşenlerinde artışa, bazı İVA ve bileşenlerinde ise azalışa neden olmaktadır.
- Genel olarak pH'nın AOX oluşumuna pozitif yönde etkisinin olduğu söylenebilir. Farklı DYÜ grupları pH'ya bağlı olarak farklı trendler sergileyebildiği literatür bilgilerinde de belirtilmektedir.
- Farklı pH'lardaki maksimum AOX değerine 27 °C için pH 8'deki laktik asitte ve 40 °C için pH 7'deki sitrik asitte ulaşılmıştır.
- Sıcaklık artışıyla AOX oluşumu artış trendi göstermiştir.
- Sıcaklık artışının, bazı İVA bileşenlerinin AOX oluşumu üzerinde azalış tespit edilmiştir.
- İVA karışımlarının 40 °C'deki AOX oluşumu 27 °C'ye kıyasla artış göstermektedir.
- Sıcaklık artışından dolayı İVA karışımlarındaki en yüksek AOX değerine İVA (G)'de ulaşılmıştır.
- İVA karışımlarının en yüksek AOX değerleri 40 °C'de pH 7'de hazırlanan sentetik numunelerde gözlenmiştir.
- Sıcaklık ve pH değişimleri İVA (G), (J) ve (B)'nin AOX oluşumlarını farklı etkilemiştir. Bunun nedeni İVA (G), (J) ve (B)'yi oluşturan organik bileşenlerin farklı olmasından kaynaklanmaktadır.

Öneriler

- Bu tez çalışması kapsamında elde edilen sonuçlar, AOX parametresinin yüzme havuzlarında DYÜ oluşum miktarlarını kabaca belirlemek için kullanılabileceğini göstermektedir.

- Bir işletim parametresi olan pH değeri, hem klor dezenfeksiyon verimliliğini arttırması hem de düşük DYÜ oluşumu için yaklaşık 7,2'ye ayarlanabilir.
- Havuz suyunun sıcaklığı ise yönetmeliklerde belirtilen sınır değerlerde kalmak üzere en alt sınır değeri dikkate alınmalıdır. Böylece havuzlarda oluşacak DYÜ miktarının azaltılabileceği öngörülebilir.



KAYNAKLAR

- Afifi, M.Z., Blatchley III, E.R., 2015. Seasonal dynamics of water and air chemistry in an indoor chlorinated swimming pool. *Water Res.* 68, 771–783.
- Aggazzotti, G., Predieri, G. 1986. Survey of volatile halogenated organics (VHO) in Italy-levels of VHO in drinking waters, surface waters and swimming pools.
- Aggazzotti, G., Fantuzzi, G., Tartoni, P.L., Predieri, G., 1990. Plasma chloroform concentrations in swimmers using indoor swimming pools. *Archives of Environmental Health*, 45 (3), 175–179.
- Aggazzotti, G., Fantuzzi, G., Righi, E., Predieri, G., 1995. Environmental and biological monitoring of chloroform in indoor swimming pools. *Journal of Chromatography, A* 710 (1), 181–190.
- Aggazzotti, G., Fantuzzi, G., Righi, E., Predieri, G., 1998. Blood and breath analyses as biological indicators of exposure to trihalomethanes in indoor swimming pools. *The Science of the Total Environment*, 217 (1–2), 155–163.
- Alcudia-León, M.C., Lucena, R., Cárdenas, S., Valcárcel, M., 2013. Determination of parabens in waters by magnetically confined hydrophobic nanoparticle micro- extraction coupled to gas chromatography/mass spectrometry. *Microchem. J.* 110, 643–648.
- Althaus, H.; Pacik, D. 1981. Anthropogenic load substances in hot whirlpools. *Archiv des Badewesens*, (34). (In German)
- ANSES, (Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail), 2012. Évaluation des risques sanitaires liés aux piscines Partie I: piscines réglementées. Avis de l'ANSES. Rapport d'expertise collective. 978-2-11-129542-1.
- 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.
- Ashley, D., Blount, B., Singer, P., Depaz, E., Wilkes, C., Gordon, S., Lyu, C., Masters, J. 2005. Changes in blood trihalomethane concentrations resulting from differences in water quality and water use activities. *Archives of Environmental and Occupational Health*, 60 (1), 7-15.
- AWWA. *Water quality and Treatment: a handbook of community water supplies*, 5th ed., vol. 12. New York: McGRAW-HILL; 1999. p. 11–2. 42 pp.

- Balmer, M.E., Buser, H.R., Müller, M.D., Poiger, T., 2005. Occurrence of some organic UV filters in wastewater, in surface waters, and in fish from Swiss lakes. *Environ. Sci. Technol.* 39 (4), 953–962.
- 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.
- Beach, H., 1971. Composition and Concentrative Properties of Human Urine.
- Beech, J. A., Diaz, R., Ordaz, C., Palomeque, B. 1980. Nitrates, chlorates and trihalomethanes in swimming pool water. *American Journal of Public Health*, 70 (1), 79-82.
- Benoit, F. M., Jackson. 1987. Trihalomethane Formation in Whirlpool Spas. *Water Research*, 21 (3), 353-357.
- Bernard, A., Nickmilder, M., Voisin, C., 2008. Outdoor swimming pools and the risks of asthma and allergies during adolescence. *Eur. Respir. J.* 32 (4), 979–988.
- Blatchley III, E.R., Cheng, M., 2010. Reaction mechanism for chlorination of urea. *Environ. Sci. Technol.* 44 (22), 8529–8534.
- Borgmann-Strahsen, R. 2003. Comparative assessment of different biocides in swimming pool water. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 51, 291-297.
- Borneff, J. 1979. Hygiene. Verlag, Stuttgart. (in German)
- Bottoni, P., Bonadonna, L., Chirico, M., Caroli, S., Záray, G., 2014. Emerging issues on degradation by-products deriving from personal care products and pharmaceuticals during disinfection processes of water used in swimming pools. *Microchem. J.* 112, 13–16.
- Bove, F., Shim, Y., Zeitz, P. 2002. Drinking water contaminants and adverse pregnancy outcomes: A review. *Environmental Health Perspectives*, 110 (1), 61–74.
- Cantor, K. P., 1997. Drinking water and cancer. *Cancer Causes Control*, 8, 292–308.
- Cassan, D., Mercier, B., Castex, F. Rambaud, A. 2006. Effects of medium-pressure UV lamps radiation on water quality in a chlorinated indoor swimming pool. *Chemosphere* 62, 1507–1513.

- Chellam, S. 2000. Effects of Nanofiltration on Trihalomethane and Haloacetic Acid Precursor Removal and Speciation in Waters Containing Low Concentrations of Bromide Ion. *Environmental Science and Technology*, 34, 1813-1820.
- Chen, W., Liu, Z., Tao, H., Xu, H., Gu, Y., Chen, Z., Yu, J., 2017. Factors affecting the formation of nitrogenous disinfection by-products during chlorination of aspartic acid in drinking water. *Science of the Total Environment* 575 (2017), 519–524
- Chowdhury, S., Alhooshani, K., Karanfil, T., 2014. Disinfection byproducts in swimming pool: occurrences, implications and future needs. *Water Res.* 53, 68–109.
- Chowdhury, S., 2015. Predicting human exposure and risk from chlorinated indoor swimming pool: a case study. *Environ. Monit. Assess.* 187 (8), 502.
- Chu, H., Nieuwenhuijsen, M.J., 2002. Distribution and determinants of trihalomethane concentrations in indoor swimming pools. *Occupational Environmental Medicine*, 59 (4), 243–247.
- Chu, W., Gao, N., Krasner, S.W., Templeton, M.R., Yin, D., 2012. Formation of halogenated C-, N-DBPs from chlor(am)ination and UV irradiation of tyrosine in drinking water. *Environ. Pollut.* 161, 8–14.
- CNN, (By Madison Park). 2009. Tinkling in the pool causes disgust and discomfort. (Accessed May 22, 2009).
- Corley, R. A., Gordon, S. M., Wallace, L. A. 2000 Physiologically based pharmacokinetic modeling of the temperature-dependent dermal absorption of chloroform by humans following bath water exposures. *Toxicological Science*, 53, 13–23.
- Craik, S. A., Weldon, D., Finch, G. R., Bolton, J. R., Belosevic, M. 2001. Inactivation of *Cryptosporidium parvum* oocysts using medium- and low-pressure ultraviolet radiation. *Water Research*, 35 (6), 1387-1398.
- Craun, G., Calderon, R., Craun, M., 2005. Outbreaks associated with recreational water in the United States. *Int. J. Environ. Health Res.* 15 (4), 243–262.
- Daiber, E.J., DeMarini, D.M., Ravuri, S.A., Liberatore, H.K., Cuthbertson, A.A., Thompson- Klemish, A., Byer, J.D., Schmid, J.E., Afifi, M.Z., Blatchley III, E.R., Richardson, S.D., 2016. Progressive increase in disinfection byproducts and mutagenicity from source to tap to swimming pool and spa water: impact of human inputs. *Environ. Sci. Technol.* 50 (13), 6652–6662.

- De Laat, J., Feng, W., Freyfer, D.A., Dossier-Berne, F., 2011. Concentration levels of urea in swimming pool water and reactivity of chlorine with urea. *Water Res.* 45 (3), 1139–1146.
- Denmark, 2012. Statuary order no 623 from 13/06/2012. Statuary order no 623. Bekendtgørelsen om svømmebadsanlæg m.v. og disses vandkvalitet (Statuary order regarding swimming pools et cetera and these water quality). In Danish.
- DIN (Deutsches Institut für Normung/German Institute for Standardization), 2012. Treatment of Water of Swimming Pools and Baths – Part 1: General Requirements (English translation of DIN 19643-1:2012-11. November 2012. Berlin, Germany).
- Directive, E, 1998. EU Directive 98/83/EC of 3 November.
- Eichelsdorfer, D., Jandic, J., Weil, W. 1980. Organohalogen compounds in swimming pool water. Mitteilung: Modellversuche zur Biung Leichtfluchtiger Halogenkohlenwasserstoffe. *Z. Wasser Abwasser Forshung.* 13 (5), 5 (In German).
- Ekowati, Y., Buttiglieri, G., Ferrero, G., Valle-Sistac, J., Diaz-Cruz, M.S., Barcelo, D., Petrovic, M., Villagrana, M., Kennedy, M.D., Rodriguez-Roda, I., 2016. Occurrence of pharmaceuticals and UV filters in swimming pools and spas. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 23 (14), 14431–14441.
- Erdinger L., Kirsch, F., Sonntag H.G. 1997. Potassium as an indicator of anthropogenic contamination of swimming pool water. *Zentralblatt für Hygiene und Umweltmedizin*, 200 (4), 297-308 (in German).
- Erdinger, L., Kuhn, K. P., Kirsch, F., Feldhues, R., Frobel, T., Nohynek, B., and Gabrio, T. 2004. Pathways of trihalomethane uptake in swimming pools. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 207(6), 571-575.
- Erdinger, L., Klaus K., Gabrio, T. 2005. Formation of trihalomethanes in swimming pool water-identification of precursors and kinetics of formation, *International Conference on Health and Water Quality Aspects of the Man Made Recreational Water Environment*, Margitsziget, Budapest.
- Fabris, R., Chow, C.W.K., Drikas, M., Eikebrokk, B., 2008. Comparison of NOM character in selected Australian and Norwegian drinking waters. *Water Res.* 42 (15), 4188–4196.
- Fan, L., Harris, J.L., Roddick, F.A., Booker, N.A., 2001. Influence of the characteristics of natural organic matter on the fouling of microfiltration membranes. *Water Res.* 35 (18), 4455–4463.

- 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, 257-265.
- Fantuzzi, G., Righi, E., Predieri, G., Giacobazzi, P., Aggazzotti, G. 2007. Haloacetic acids (HAAs), bromated, chlorite, chlorate, and trihalomethanes (THMs) determination in indoor swimming pools. Abstracts Pools and Spa Conference, Germany.
- Fantuzzi, G., Righi, E., Predieri, G., Giacobazzi, P., Mastroianni, K., Aggazzotti, G., 2010. Prevalence of ocular, respiratory and cutaneous symptoms in indoor swimming pool workers and exposure to disinfection by-products (DBPs). *Int. J. Environ. Res. Public Health* 7 (4), 1379–1391.
- Florentin, A., Hautemanière, A., Hartemann, P., 2011. Health effects of disinfection by-products in chlorinated swimming pools. *Int. J. Hyg. Environ. Health* 214 (6), 461–469.
- Font-Ribera, L., Kogevinas, M., Zock, J.P., Nieuwenhuijsen, M.J., Heederik, D., Villanueva, C.M., 2009. Swimming pool attendance and risk of asthma and allergic symptoms in children. *Eur. Respir. J.* 34 (6), 1304–1310.
- Garcia-Villanova, R. J., Garcia, C., Gomez, 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.
- Glauner T., Frimmel F. H., Zwiener C. 2004. Swimming pool water the required quality and what can be done technologically. *GWF Wasser Abwasser*. 145, 706-713 (in German).
- Glauner, T., Waldmann, P., Frimmel, F. H., Zwiener, C. 2005. Swimming pool water—fractionation and genotoxicological characterization of organic constituents. *Water Research*, 39, 4494-4502.
- Glauner, T., Kunz, F., Zwiener, C., Frimmel, F., 2005a. Elimination of swimming pool water disinfection by-products with advanced oxidation processes (AOPs). *Acta Hydrochim. Hydrobiol.* 33 (6), 585–594.
- Glauner, T., Waldmann, P., Frimmel, F.H., Zwiener, C., 2005b. Swimming pool water—fractionation and genotoxicological characterization of organic constituents. *Water Res.* 39 (18), 4494–4502.
- Glaze, W.H., 1986. Reaction products of ozone: a review. *Environ. Health Perspect.* 69-151.
- Graves, C. G., Matanoski, G. M., Tardiff, R. G. 2001. Weight of evidence for an association between adverse reproductive and developmental effects

and exposure to disinfection by-products: A critical review. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 34, 103-124.

Greynshock, A.E., Vikesland, P.J., 2006. Triclosan reactivity in chloraminated waters. *Environ. Sci. Technol.* 40 (8), 2615–2622.

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.

Gordon, S. M., Wallace, L. A., Callahan, P. J., Kenny, D. V., Brinkman, M. C. 1998. Effect of water temperature on dermal exposure to chloroform. *Environmental Health Perspectives*, 106, 337-345.

Gunkel, K., Jessen, H. J., 1986. Untersuchungen über den Harnstoffeintrag in das Badewasser. *Acta Hydrochim. Hydrobiol.* 1986, 5, 451-461.

Gunkel, K., Jessen, H. J., 1988. The problem of urea in bathing water. *Zeitschrift für die Gesamte Hygiene*, 34, 248–250 (in German).

Guy, L.L., Beniot, F.M., Williams, D.T. 1997. A One-Year Survey of Halogenated Disinfection By-Products in the Distribution System of Treatment Plants Using Three Different Disinfection Processes. *Chemosphere*, 34 (11), 2301-2317.

Hansen, K.M.S., Willach, S., Mosbæk, H., Albrechtsen, H.J., Andersen, H.R., 2011. Effect of selection of pH in swimming pools on formation of chlorination by-products. 4th Swimming Pool & Spa International Conference Porto, Portugal.

Hansen, K.M.S., Willach, S., Antoniou, M.G., Mosboek, H., Albrechtsen, H.J., Andersen, H.R., 2012. Effect of pH on the formation of disinfection byproduct in swimming pool water – is less THM better ? *Water Res.* 46 (19), 6399–6409.

Health Canada, 2017. Guidelines for Canadian Drinking Water Quality Summary Table. Water and Air Quality Bureau, Healthy Environments and Consumer Safety Branch, Health Canada, Ottawa, Ontario.

Hery, M., Hecht, G., Gerber, J.M., Gendre, J.C., Hubert, G., Rebuffaud, J., 1995. Exposure to chloramines in the the atmosphere of indoor swimming pools. *Ann. Occup. Hyg.* 39 (4), 427–439.

Honer, W. G., Ashwood-Smith, M. J., Warby, C. 1980. Mutagenic activity of swimming pool water. *Mutation Research*, 78 (2), 137-144.

Hong, H. C., Wong, M. H., Liang, Y., 2008. Amino acids as precursors of trihalomethanes and haloacetic acids formation during chlorination.

- Hua G., Reckhow D.A. 2007a. Comparison of disinfection byproduct formation from chlorine and alternative disinfectants, *Water Res.* 41 (2007), 1667–1678.
- Hua G., Reckhow D.A., 2007. Characterization of disinfection byproduct precursors based on hydrophobicity and molecular size. *Environmental Science and Technology*, 41 (2007), 3309–3315.
- Hureiki, L., Croue, J. P., and Legube, B., 1994. Chlorination studies of free and combined amino acids. *Water Research*, 28 (12), 2521-2531.
- Institute of Sport and Recreation Management (ISRM), 2009. Managing Trichloramine in indoor pools. Loughborough University, Loughborough, UK. 2009, Information Notes Ref-349:01-09.
- İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik, 2013. Resmi Gazete. <http://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2013/03/20130307-7.htm> (Erişim Tarihi: 18.01.2019).
- Jo, W. K., Weisel, C. P., Lioy, P. J. 1990. Chloroform exposure and the health risk associated with multiple uses of chlorinated tap water. *Risk Analysis*, 10, 581-585.
- Johnson J.D. and Jensen J.N., 1986. THM and TOX Formation: Routes, Rates, and Precursors. *J.- Am. Water Works Assoc.*, 78 (4), 156-162.
- Judd, S. J., and Jeffrey, J. A. 1995. Trihalomethane formation during swimming pool water disinfection using hypobromous and hypochlorous acids. *Water Research*, 29 (4), 1203-1206.
- Judd, S. J., and Black, S. H. 2000. Disinfection by-products formation in swimming pool waters: A simple mass balance. *Water Research*, 34 (5), 1611-1619.
- Judd, S. J., and Bullock G. 2003. The fate of chlorine and organic materials in swimming pools. *Chemosphere*, 5 (19), 869-879.
- Kanan, A., 2010. Occurrence and Formation of Disinfection By-Products in Indoor Swimming Pools Water. Clemson University, Clemson, SC, USA (PhD dissertation).
- Kanan, A., Karanfil, T., 2011. Formation of disinfection by-products in indoor swimming pool water: the contribution from filling water natural organic matter and swimmer body fluids. *Water Res.* 45 (2), 926–932.

- Karanfil, T., Krasner, S. W., Westerhoff, P., and Xie, Y. 2008. Recent advances in disinfection byproduct formation, occurrence, control, health effects, and regulations. In: *Disinfection By-Products in Drinking Water: Occurrence, Formation, Health Effects, and Control*. Karanfil, T., S. W. Krasner, P. Westerhoff, Y. Xie eds. American Chemical Society: Washington, D. C.
- Keuten, M.G.A., Peters, M.C.F.M., Daanen, H.A.M., de Kreuk, M.K., Rietveld, L.C., van Dijk, J.C., 2014. Quantification of continual anthropogenic pollutants released in swimming pools. *Water Res.* 53, 259–270.
- Kim, H. 1997. Human exposure to dichloroacetic acid and trichloroacetic acid from chlorinated water during household use and swimming. PhD Dissertation. University of Medicine and Dentistry of New Jersey. New Brunswick, NJ.
- Kim, H., Shim, J., Lee, S., 2002. Formation of disinfection by-products in chlorinated swimming pool water. *Chemosphere* 46 (1), 123–130.
- Kinani A.; Kinani S.; Richard B.; Lorthioy M.; Bouchonnet S. 2016. Formation and determination of organohalogen by-products in water – Part I. Discussing the parameters influencing the formation of organohalogen by-products and the relevance of estimating their concentration using the AOX (adsorbable organic halide) method. *Trends in Analytical Chemistry* 85, 273–280.
- Kogevinas, M., Villanueva, C., Font Ribera, L., Liviak, D., Bustamante, M., Espinoza, F., Nieuwenhuijsen, M., Espinosa, A., Fernandez, P., DeMarini, D., Grimalt, J., Grummt, T., Marcos, R., 2010. Genotoxic effects in swimmers exposed to disinfection by-products in indoor swimming pools. *Environ. Health Perspect.* 118 (11), 1531–1537.
- Kristensen, G.H., Klausen, M.M., Hansen, V.A., Lauritsen, F.R., 2010. On-line monitoring of the dynamics of trihalomethane concentrations in a warm public swimming pool using an unsupervised membrane inlet mass spectrometry system with off-site real-time surveillance. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 24 (1), 30–34.
- Lahl, U., Batjer, K., Duszeln, J.V., Gabel, B., Stachel, B., Thiemann, W., 1981. Distribution and balance of volatile halogenated hydrocarbons in the water and air of covered swimming pools using chlorine for water disinfection. *Water Res.* 15 (7), 803–814.
- LaKind, J.S., Richardson, S.D., Blount, B.C., 2010. The good, the bad, and the volatile: can we have bot healthy pools and healthy people ? *Environ. Sci. Technol.* 44 (9), 3205–3210.
- Lambropoulou, D.A., Giokas, D.L., Sakkas, V.A., Albanis, T.A., Karayannis, M.I., 2002. Gas chromatographic determination of 2-hydroxy-4-methoxybenzophenone and octyldimethyl-p-aminobenzoic acid

sunscreen agents in swimming pool and bathing waters by solid-phase microextraction. *J. Chromatogr. A* 967 (2), 243–253.

Lamont Bradford, W., 2014. What bathers put into a pool: a critical review of body fluids and a body fluid analog. *Int. J. Aquat. Res. Educ.* 8 (2), 168–181.

Larson, R. A., and Rockwell A. L., 1979. Chloroform and chlorophenol production by decarboxylation of natural acids during aqueous chlorination. *Environmental Science and Technology*, 13 (3), 325-329.

Lee, J. H., Na, C., Ramirez, R. T., Olson, T. M., 2006. Cyanogen chloride precursor analysis in chlorinated river water. *Environ. Sci. Technol.* 2006, 40, 1469-1477.

Lee, J., Ha, K.T., Zoh, K.D., 2009. Characteristics of trihalomethane (THM) production and associated health risk assessment in swimming pool waters treated with different disinfection methods. *The Science of The Total Environment*, 407 (6), 1990-1997.

Lentner, G., Ed., 1981. *Geigy Scientific Tables*, V.1. Units of measurement, body fluids, composition of the body, nutrition. Ciba-Geigy, Basel, Switzerland. 1981.

Levesque, B., Ayotte, P., LeBlanc, A., Dewailly, E., Prud'Homme, D., Lavoie, R., Allaire, S. Levallois, P., 1994. Evaluation of dermal and respiratory chloroform exposure in humans. *Environmental Health Perspectives*, 102 (12), 1082-1087.

Li, J., and Blatchley III, E. R., 2007. Volatile disinfection byproduct formation resulting from chlorination of organic-nitrogen precursors in swimming pools. *Environmental Science & Technology*, 41 (19), 6732-6739.

Lian, L., Li, J., Blatchley III, E.R., 2014. Volatile disinfection byproducts resulting from chlorination of uric acid: implications for swimming pools. *Environ. Sci. Technol.* 48 (6), 3210–3217.

Lindstrom, A. B., Pleil, J. D., Berkoff, D. C. 1997. Alveolar breath sampling and analysis to assess trihalomethane exposures during competitive swimming training. *Environmental Health Perspective*, 105, 636–642.

Loos, R.; and Barcelo D. 2001. Determination of haloacetic acids in aqueous environments by solid-phase extraction followed by ion-pair liquid chromatography-electroscopy ionization mass spectrometric detection. *Chromatography A*, 938, 45-55.

Mabey, W., and Mill, T. 1978. Critical review of hydrolysis of organic compounds in water under environmental conditions. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 7 (2), 383-415.

- Manasfi, T., Storck, V., Ravier, S., Demelas, C., Coulomb, B., Boudenne, J.L., 2015. Degradation products of benzophenone-3 in chlorinated seawater swimming pools. *Environ. Sci. Technol.* 49 (15), 9308–9316.
- Manasfi, T., Coulomb, B., Ravier, S., Boudenne, J.L., 2017b. Degradation of organic UV filters in chlorinated seawater swimming pools: transformation pathways and bromoform formation. *Environ. Sci. Technol.* 51 (23), 13580–13591.
- Manasfi, T., De Meo, M., Di Giorgio, C., Coulomb, B., Boudenne, J.L., 2017c. Assessing the genotoxicity of two commonly occurring byproducts of water disinfection: chloral hydrate and bromal hydrate. *Mutat. Res. Genet. Toxicol. Environ. Mutagen.* 813, 37–44.
- Matilainen, A., Sillanpää, M., 2010. Removal of natural organic matter from drinking water by advanced oxidation processes. *Chemosphere*, 80 (4), 351–365.
- MHURD, 2016. Water Quality Standards for Swimming Pool. People's Republic of China. CJ/T-244-2016. Beijing, China.
- Mitch, W. A., Sharp, J. O., Trussell, R. R., Valentine, R. L., Alvarez Cohen, L., and Sedlak, D. L. (2003b) N-nitrosodimethylamine (NDMA) as a drinking water contaminant: A review. *Environmental Engineering Science*, 20 (5), 389-404.
- Nakajima, M., Kawakami, T., Niino, T., Takahashi, Y., Onodera, S., 2009. Aquatic fate of sunscreen agents octyl-4-methoxycinnamate and octyl-4-dimethylaminobenzoate in model swimming pools and the mutagenic assays of their chlorination byproducts. *J. Health Sci.* 55 (3), 363–372.
- Nassan, F.L., Coull, B.A., Gaskins, A.J., Williams, M.A., Skakkebaek, N.E., Ford, J.B., Ye, X.Y., Calafat, A.M., Braun, J.M., Hauser, R., 2017. Personal care product use in men and urinary concentrations of select phthalate metabolites and parabens: results from the environment and reproductive health (EARTH) study. *Environ. Health Perspect.* 125 (8).
- NEA, 2008. Environmental Public Health Act. Chapter 95. In: *Environmental Public Health (Quality of Piped Drinking Water) Regulations*.
- Negreira, N., Canosa, P., Rodríguez, I., Ramil, M., Rubí, E., Cela, R., 2008. Study of some UV filters stability in chlorinated water and identification of halogenated by-products by gas chromatography–mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 1178 (1–2), 206–214.
- Nieuwenhuijsen, M.J., Toledano, M.B., Eaton, N.E., Fawell, J., Elliott, P., 2000. Chlorination disinfection byproducts in water and their association with

adverse reproductive outcomes: a review. *Occup. Environ. Med.* 57 (2), 73-85.

Nieuwenhuijsen, M. J., Toledano, M. B., Elliott, P. 2000. Uptake of chlorination disinfection by-products; a review and a discussion of its implications for exposure assessment in epidemiological studies. *Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology*, 10, 586-599.

Nikolaou, A. D., Lekkas, T. D., Golfinopoulos, S. K., 2004. Kinetics of the formation and decomposition of chlorination by-products in surface waters. *Chemical Engineering Journal*, 100, 139-148.

Panyakapo, M., Soontornchai, S., Paopuree, P., 2008. Cancer risk assessment from exposure to trihalomethanes in tap water and swimming pool water. *J. Environ. Sci.* 20 (3), 372-378.

Pardo, A., Nevo, K., Vigiser, D., Lazarov, A., 2007. The effect of physical and chemical properties of swimming pool water and its close environment on the development of contact dermatitis in hydrotherapists. *Am. J. Ind. Med.* 50 (2), 122-126.

Patermarakis, G., and Fountoukidis, E., 1990. Disinfection of water by electrochemical treatment. *Water Research*, 24 (12), 1491-1496.

Plewa, M.J., Wagner, E.D., Muellner, M.G., Hsu, K.-M., Richardson, S.D., 2008. Disinfection by-Products in Drinking Water. American Chemical Society, pp. 36-50.

Pressman, J.G., Richardson, S.D., Speth, T.F., Miltner, R.J., Narotsky, M.G., Hunter, E.S. III, Rice, G.E., Teuschler, L.K., McDonald, A., Parvez, S., Krasner, S.W., Weinberg, H.S., McKague, A.B., Parrett, C.J., Bodin, N., Chinn, R., Lee, C.F., Simmons, J.E., 2010. Concentration, chlorination, and chemical analysis of drinking water for disinfection byproduct mixtures health effects research: U.S. EPA's Four Lab Study, *Environ. Sci. Technol.*, 44 (19), 7184-7192.

Putnam, D. F. 1971. Composition and concentrative properties of human urine. NASA Contractor Report CR-1802.

PWTAG (Pool Water Treatment Advisory Group), 2009. Swimming Pool Water: Treatment and Quality Standards for Pools and Spas. second ed. Countrywide Publications, Suffolk, UK.

Rahman, M.B., Driscoll, T., Cowie, C., Armstrong, B.K., 2010. Disinfection by-products in drinking water and colorectal cancer: a meta-analysis. *Int. J. Epidemiol.* 39 (3), 733-745.

Richardson, S. D., Thruston, A. D., Caughran, T. V., Chen, P. H., Collette, T. W., Floyd, T. L., Schenck, K. M., Lykins, B. W., Sun, G. R., and Majetich, G. 1999.

- Identification of new ozone disinfection byproducts in drinking water. *Environmental Science & Technology*, 33 (19), 3368-3377.
- Richardson S. D., Simmons J. E., Rice G. 2002. Disinfection byproducts: The next generation, *Environmental Science and Technology*, 36, 198A-205A.
- Richardson, S.D., DeMarini, D.M., Kogevinas, M., Fernandez, P., Marco, E., Lourencetti, C., Balleste, C., Heederik, D., Meliefste, K., McKague, A.B., Marcos, R., Font-Ribera, L., Grimalt, J.O., Villanueva, C.M., 2010. What's in the pool? A comprehensive identification of disinfection by-products and assessment of mutagenicity of chlorinated and brominated swimming pool water. *Environ. Health Perspect.* 118 (11), 1523–1530.
- Richardson, S.D., 2011. Disinfection By-Products: Formation and Occurrence in Drinking Water. In: Nriagu, J.O. (Ed.), *The Encyclopedia of Environmental Health*, Vol. 2, Elsevier, Burlington, 110–136 (2011).
- Richardson, S.D., Cristina, Postigo D., Barcelo', C.P.D. (Eds.), 2012. Drinking Water Disinfection By-products: Emerging Organic Contaminants and Human Health. *Handbook of Environmental Chemistry*, vol. 20, pp. 93-138.
- Richardson S.D., and Postigo C. 2012. Drinking water disinfection by-products, Chapter 4, in: *The Handbook of Environmental Chemistry: Emerging Organic Contaminants and Human Health*, vol. 20, Springer, New York, NY, 2012, pp. 93–137.
- Richardson, S.D., Postigo, C., 2016. A new technique helps to uncover unknown peptides and disinfection byproducts in water. *J. Environ. Sci.* 42 (4), 6–8.
- RIVM (National Institute for Public Health and the Environment, Netherlands), 2014. Quality and Methods for Quality Parameters in the Changing Hygiene and Safety of Bathing Establishments and Swimming Facilities. RIVM Report 2014-0121 (Bilthoven, Netherlands).
- Rook, J.J., 1974. Formation of haloforms during chlorination of natural water. *Water Treat. Examination* 23, 234–243.
- Rule, K.L., Ebbett, V.R., Vikesland, P.J., 2005. Formation of chloroform and chlorinated organics by free-chlorine-mediated oxidation of triclosan. *Environ. Sci. Technol.* 39 (9), 3176–3185.
- Sakkas, V.A., Giokas, D.L., Lambropoulou, D.A., Albanis, T.A., 2003. Aqueous photolysis of the sunscreen agent octyl-dimethyl-p-aminobenzoic acid: formation of disinfection byproducts in chlorinated swimming pool water. *J. Chromatogr. A* 1016 (2), 211–222.

- Sandel, B. B. 1990. Disinfection by-products in swimming pools and spas. Olin Corporation Research Center (Report CNHC-RR-90-154) (available from Arch Chemical, Charleston, NC).
- Sarrion, M. N., Santos, F. J., Galceran, M. T. 2000. In situ derivatization/solid-phase microextraction for the determination of haloacetic acids in water. *Analytical Chemistry*, 72, 4865-4873.
- Savitz, D. A., Singer, P. C., Hartmann, K. E., Herring, A. H., Weinberg, H. S., Makarushka, C., Hoffman, C., Chan, R., Maclehose, R. 2005. Drinking Water Disinfection By-products and Pregnancy Outcome, American Water Works Association Research Foundation, Report, Denver, CO.
- SC DHEC, South Carolina Department of Health and Environmental Control. 2007. R. 61-51 Public Swimming Pools. Bureau of Water.
- Schmalz, C., Frimmel, F.H., Zwiener, C., 2011. Trichloramine in swimming pools—formation and mass transfer. *Water Res.* 45 (8), 2681–2690.
- Serpone, N., Salinaro, A., Emeline, A.V., Horikoshi, S., Hidaka, H., Zhao, J., 2002. An in vitro systematic spectroscopic examination of the photostabilities of a random set of commercial sunscreen lotions and their chemical UVB/UVA active agents. *Photochem. Photobiol. Sci.* 1 (12), 970–981.
- Seux, R., Weicherding, J., Besse, P., Alouini, Z., Clément, M., 1985. Etude qualitative et quantitative de la pollution apportée par les baigneurs. In: *Actes du colloque national Piscines et Sante*. ENSP Rennes, pp 92-103 (17-19 June 1985).
- Shen, R., Andrews, S.A., 2011. Demonstration of 20 pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) as nitrosamine precursors during chloramine disinfection. *Water Res.* 45 (2), 944–952.
- Shomar B. 2007. Sources of adsorbable organic halogens (AOX) in sludge of Gaza, *Chemosphere*, 69 (2007), 1130–1135.
- Simard, S., Tardif, R., Rodriguez, M.J., 2013. Variability of chlorination by-product occurrence in water of indoor and outdoor swimming pools. *Water Res.* 47 (5), 1763–1772.
- Singer, P. C. 1994. Control of disinfection byproducts in drinking water. *Journal of Environmental Engineering-Asce*, 120 (4), 727-744.
- Stack, M. A., Fitzgerald, G., OConnell, S., James, K. J. 2000. Measurement of trihalomethanes in potable and recreational waters using solid phase micro extraction with gas chromatography-mass spectrometry. *Chemosphere*, 41, 1821-1826.

- Suppes, L.M., Huang, C.H., Lee, W.N., Brockman, K.J., 2017. Sources of pharmaceuticals and personal care products in swimming pools. *J. Water Health* 15 (5), 829–833.
- Tachikawa, M, Aburada,T., Tezuka, M., Sawamura, R. 2005. Occurrence and production of chloramines in the chlorination of creatinine in aqueous solution. *Water Research*, 39, 371–379.
- Teo, T.L.L., Coleman, H.M., Khan, S.J., 2015. Chemical contaminants in swimming pools: occurrence, implications and control. *Environ. Int.* 76 (0), 16-31.
- Teo, T.L.L., Coleman, H.M., Khan, S.J., 2016. Occurrence and daily variability of pharmaceuticals and personal care products in swimming pools. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 23 (7), 6972–6981.
- Terasaki, M., Makino, M., 2008. Determination of chlorinated by-products of parabens in swimming pool water. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 88 (13), 911–922.
- Thacker, N. P., and Nitnaware, V. 2003. Factors influencing formation of trihalomethanes in swimming pool water. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 71 (3), 633-640.
- Uhl, W., and Hartmann, C. 2005. Disinfection by-products and microbial contamination in the treatment of pool water with granular activated carbon. *Water Science and Technology*, 52 (8), 71-76.
- USEPA, 1979. National Interim Primary Drinking Water Regulations: Control of Trihalomethanes in Drinking Water: Final Rules. 44. pp. 68624–68705.
- USEPA, 1997. Exposure Factors Handbook Revised. EPA/600/P-95/002F. Environmental Protection Agency, Washington, DC.
- USEPA, 1998. National Primary Drinking Water Regulations: Disinfectants and Disinfection byproducts; Final Rule. 63. pp. 69390–69476.
- USEPA, 2006. National Primary Drinking Water Regulations: Stage 2 Disinfectants and Disinfection Byproducts Rule; Final Rule.
- Vidal, L., Chisvert, A., Canals, A., Salvador, A., 2010. Ionic liquid-based single-drop microextraction followed by liquid chromatography-ultraviolet spectrophotometry detection to determine typical UV filters in surface water samples. *Talanta* 81 (1–2), 549–555.
- Villanueva, C. M., Cantor, K. P., Cordier, S., Jaakkola, J. J., King, W. D., Lynch, C.F., Porru, S., Kogevinas, M. 2004. Disinfection byproducts and bladder cancer: A pooled analysis. *Epidemiology*, 15 (3), 357-367.

- Villanueva, C. M., Cantor K. P., Grimalt J. O., Castano-Vinyals G., Malats, N., Silverman, D., Tardón, A., Garcia-Closas R., Serra C., Carrato A. 2006. Assessment of lifetime exposure to trihalomethanes through different routes, *Occupational and Environmental Medicine*, 63, 273-277.
- Villanueva, C. M., Cantor, K. P., Grimalt, J. O., Malats, N., Silverman, D., Tardón, A., Garcia C, R., Serra, C., Carrato, A., Castano-Vinyals, G., Marcos, R., Rothman, N., Real, F. X., Dosemeci, M., Kogevinas, M. 2007a. Bladder cancer and exposure to water disinfection by products through ingestion, bathing, showering and swimming in pools. *American Journal of Epidemiology*, 165, 148-156.
- Villanueva, C. M., Gagniere, B., Monfort, C., Nieuwenhuijsen, M. J., Cordier, S. 2007b. Sources of variability in levels and exposure to trihalomethanes. *Environmental Research*, 103, 211-220.
- Villanueva, C., Font Ribera, L., 2012. Health impact of disinfection by-products in swimming pools. *Ann. Ist. Super. Sanita* 48 (4), 387–396.
- Waller, K., Swan, S. H., DeLorenze, G., Hopkins, B. 1998. Trihalomethanes in drinking water and spontaneous abortion. *Epidemiology*, 9, 134–140.
- Walse, S. S., and Mitch, W. A. 2008. Nitrosamine carcinogens also swim in chlorinated pools. *Environmental science & technology*, 42 (4), 1032-1037.
- Wang, W., 2011. Body Fluid Analogues And Personal Care Products As Potential DBP Precursors
- Wang, W., Qian, Y., Boyd, J.M., Wu, M., Hrudey, S.E., Li, X.F., 2013. Halobenzoquinones in swimming pool waters and their formation from personal care products. *Environ. Sci. Technol.* 47 (7), 3275-3282.
- Weaver, W. W., Li, J., Wen, Y., Johnston, J., Blatchley, M. R., Blatchley III, E. R. 2009. Volatile disinfection by-product analysis from chlorinated indoor swimming pools. *Water Research*, 43, 3308-3318.
- Weng, S., Blatchley III, E.R., 2011. Disinfection by-product dynamics in a chlorinated, indoor swimming pool under conditions of heavy use: national swimming competition. *Water Res.* 45 (16), 5241–5248.
- Weng, S., Li, J., Blatchley III, E.R., 2012. Effects of UV254 irradiation on residual chlorine and DBPs in chlorination of model organic-N precursors in swimming pools. *Water Res.* 46 (8), 2674–2682.
- Weng, S., Sun, P., Ben, W., Huang, C.-H., Lee, L.T., Blatchley III, E.R., 2014. The presence of pharmaceuticals and personal care products in swimming pools. *Environ. Sci. Technol. Lett.* 1 (12), 495–498.

- Whitaker, H., Nieuwenhuijsen, M. J., Best, N. 2003. The relationship between water concentrations and individual uptake of chloroform: A simulation study. *Environmental Health Perspective*, 111, 688-94.
- WHO, 2003. *Guidelines for Drinking-Water Quality*, 3rd. Edition. World Health Organization, Geneva, 2003.
- WHO, 2006. *Guidelines for Safe Recreational Water Environments. Swimming Pools and Similar Environments*, volume 2: swimming pools and similar environments. Geneva.
- WHO, 2008. *Guidelines for Drinking-water Quality*, Third edition. Recommendations, vol. 1.
- Xiao, F., Zhang, X., Zhai, H., Lo, I.M.C., Tipoe, G.L., Yang, M., Pan, Y., Chen, G., 2012. New halogenated disinfection byproducts in swimming pool water and their permeability across skin. *Environ. Sci. Technol.* 46 (13), 7112-7119.
- Xu, X., Mariano, T. M., Laskin, J. D., Weisel, C. P. 2002. Percutaneous absorption of trihalomethanes, haloacetic acids, and haloketones. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 184 (1), 19-26.
- Yang, X., Shen, Q., Guo, W., Peng, J., Liang, Y., 2012a. Precursors and nitrogen origins of trichloronitromethane and dichloroacetonitrile during chlorination/chloramination. *Chemosphere* 88 (1), 25-32.
- Yang, L., Schmalz, C., Zhou, J., Zwiener, C., Chang, V.W.C., Ge, L., Wan, M.P., 2016. An insight of disinfection by-product (DBP) formation by alternative disinfectants for swimming pool disinfection under tropical conditions. *Water Res.* 101, 535-546.
- Yang, L., Zhou, J., She, Q., Wan, M.P., Wang, R., Chang, V.W.C., Tang, C.Y., 2017b. Role of calcium ions on the removal of haloacetic acids from swimming pool water by nanofiltration: mechanisms and implications. *Water Res.* 110, 332-341.
- Yang, L., Chen, X., She, Q., Cao, G., Liu, Y., Chang, V., Tang, C., 2018. Regulation, formation, exposure, and treatment of disinfection by-products (DBPs) in swimming pool waters: A critical review. *Environment International* 121 (2018), pp. 1039-1057.
- Zhang, X. and Minear, R. A. 2002. Decomposition of trihaloacetic acids and formation of the corresponding trihalomethanes in drinking water. *Water Research*, 36, 3665-3673.
- Zhen Wang, 2011. *Body Fluid Analogues And Personal Care Products As Potential DBP Precursors*.

Zwiener, C., Richardson, S. D., De Marini, D. M., Grummt, T., Glauner, T., and Frimmel, F. H. 2006. Drowning in Disinfection Byproducts? Assessing Swimming Pool Water. *Environmental Science & Technology*, 41 (2), 363-372.

Zwiener, C. 2007. Disinfection by-products- precursors, Reaction processes, products, and prevention. *Proceedings of World Aquatic Health Conference*, National Swimming Pool Foundation, October 2-4, 2007, Cincinnati, OH.

Zwiener, C., Richardson, S.D., De Marini, D.M., Grummt, T., Glauner, T., Frimmel, F.H., 2007. Drowning in disinfection byproducts? Assessing swimming pool water. *Environmental Science and Technology*, 41 (2), 363-372.



ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Büşra ÖZGE

Doğum Yeri ve Yılı : Winterthur/İSVİÇRE, 1991

Medeni Hali : Bekar

Yabancı Dili : İngilizce

E-posta : bsraoezge@gmail.com

Eğitim Durumu

Lise : Alanya Anadolu Lisesi, 2009

Lisans : SDÜ, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği

Yayınlar

Özge, B., Harman, B. İ., 2019. İnsan Vücut Atıklarının Adsorplanabilir Organik Halojen Oluşumuna Etkisi. International Science and Technology Conference. ISTEC 2019 America, George Mason University, JOHNSON CENTER, USA, August 7-8, 2019.