

PAPER DETAILS

TITLE: Gaz kromatografi-kütle spektrometresi ile gazdan arindirma ve tutma yöntemiyle Kocaeli bölgesi içme sularinda trihalometan analizi

AUTHORS: Ismail SUNAR,Mahmut KOPAN,Soner AKGÜN

PAGES: 269-277

ORIGINAL PDF URL: <https://dergipark.org.tr/tr/download/article-file/1162611>

Gaz kromatografi-kütle spektrometresi ile gazdan arındırma ve tutma yöntemiyle Kocaeli bölgesi içme sularında trihalometan analizi

Analysis of trihalomethanes in potable waters of Kocaeli region by gas chromatography-mass spectrometry purge and trap

İsmail Sunar¹, Mahmut Kopan¹, Soner Akgün¹

¹İSU Genel Müdürlüğü Çevre Koruma ve Kontrol Dairesi Başkanlığı Merkez Laboratuvarı, Kocaeli, Türkiye

Cite this article as / Bu makaleye atıf için: Sunar İ, Kopan M, Akgün S. Gaz kromatografi-kütle spektrometresi ile gazdan arındırma ve tutma yöntemiyle Kocaeli bölgesi içme sularında trihalometan analizi J Health Sci Med 2020; 3(3): 269-277.

ÖZ

Amaç: Bu çalışmada Kocaeli bölgesinde içme suyu arıtım proseslerinde kullanılan klor ve bileşiklerinin dezenfeksiyon işlemi sonrasında içme sularında oluşan trihalometan (kloroform, tribromometan bromodiklorometan, dibromoklorometan) gibi uçucu organik bileşiklerin insan sağlığını ve içme suyu kalitesinin yapısını bozabilecek yan ürünlerin tespit edilmesi amaçlanmıştır.

Yöntem: Kocaeli bölgesinde yapılan çalışmalarda iki farklı noktadan (A-B) olmak üzere farklı günlerde alınan toplam 10 adet numune üzerinde analizler yapıldı. Analitiksel değerlendirmeler kantitatif olarak gaz kromatografi-kütle spektrometresi ile gazdan arındırma ve tutma cihazı ile gerçekleştirildi. Yapılan verifikasyon çalışmalarında on tekrarlı çalışmalar neticesinde ölçülebilir en düşük dedeksiyon limiti 0,010 µg/l ve ölçülebilir en düşük miktar limiti 0,051 µg/l olarak hesaplandı.

Bulgular: Her iki noktadan yapılan çalışmalarda A noktasından alınan 5 adet içme suyu numunelerinin toplam trihalometan miktarının; 32,81 µg/l (ppb), B noktasından alınan 5 adet içme suyu numunelerinin toplam trihalometan miktarının; 32,93 µg/l (ppb) olduğu gözlemlenmiştir. Yapılan çalışmalarda her iki noktadan alınan numunelerde coğrafi konumları farklı olmasına rağmen miktarsal olarak büyük farklılıklar olmadığı tespit edilmiştir.

Sonuç: Bu çalışma, ile yapılan analizler sonucunda uluslararası standartlarda yer alan Çevre Koruma Ajansı tarafından içme sularında klorlama sonucu oluşan toplam trihalometan miktarının yönetmeliklerde belirtilmiş olan 100 µg/l (ppb) limit değerinin altında kaldığı gözlemlendi. Dünyada birçok ülkede kullanılan klorlama prosesinin oluşturduğu zararlı yan ürün miktarını en aza indirmek ve içme suyu kalitesini arttırmak için, ileri oksidasyon proses türlerinden olan Ultrases, Hidrojen Peroksit (H₂O₂), Fenton vb. proseslerden faydalanılabilir.

Anahtar Kelimeler: Gaz kromatografi-kütle dedektörü, GC-MS, trihalometanlar, THM

ABSTRACT

Aim: In this study, it was aimed to determine the by-products of volatile organic compounds such as trihalomethane (chloroform, tribromomethane bromodichloromethane, dibromochloromethane), which are formed in drinking water after disinfection of chlorine and its compounds used in drinking water treatment processes.

Method: In the studies carried out in the Kocaeli region, analyzes were performed on a total of 10 samples from two different points (A-B) on different days. Analytical evaluations were performed quantitatively with the gas chromatography-mass spectrometry purge and trap device. In the verification studies, the lowest measurable detection limit was calculated as 0.010 µg/l and the lowest measurable limit was 0.051 µg/l as a result of ten repetitive studies.

Results: In the studies conducted from both points, the total trihalomethane amount of 5 drinking water samples taken from Point A; 32.81 µg/l (ppb), total trihalomethane amount of 5 drinking water samples taken from point B; it has been observed to be 32.93 µg/l (ppb). In the studies conducted, it was determined that there is no large amount of differences in the samples taken from both points, although their geographical locations were different.

Conclusion: As a result of this analysis, it was observed that the total amount of trihalomethane formed as a result of chlorination in drinking water by the Environmental Protection Agency, which is included in international standards, remaining below the limit value of 100 µg/l (ppb) specified in the regulations. Advance oxidation processes can be used to improve drinking water quality.

Keywords: Gas chromatography-mass detector, GC-MS, trihalomethanes, THM

Corresponding Author / Sorumlu Yazar: İsmail Sunar, İSU Genel Müdürlüğü Çevre Koruma ve Kontrol Dairesi Başkanlığı Merkez Laboratuvarı, Kocaeli, Türkiye

E-mail / E-posta: isunar@isu.gov.tr

Received / Geliş: 24.04.2020 **Accepted / Kabul:** 13.05.2020



GİRİŞ

Dünya da birçok alanda kullanılan klorür ilk olarak 17. yüzyılda İsveç'te keşfedilmiştir. 18. yüzyılda yapılan çalışmalarda dezenfeksiyon özelliği henüz keşfedilmemişken su içerisindeki kokuları gidermek amacıyla kullanılmaktaydı. Yeni bulgularla beraber klorlama, dezenfeksiyon amaçlı kullanımı 19. yüzyılda İngiltere'de başlanmış olup, mikrobiyolojik faaliyetleri en aza indirmesi (tifo ve kolera gibi) hastalık yapan bakteri türleri üzerinde etkisi, maliyetinin düşük, uygulanabilirliği kolay olması nedeniyle günümüzde en yaygın dezenfeksiyon aracı olarak tüm dünyada kullanılmaktadır (1).

Rook Bellar ve Lichtenberg (2), 1974 yılında yaptığı çalışmalar sonucunda içme sularının klorlanması bir sonucu olarak trihalometan veya dezenfeksiyon yan ürünlerinin oluştuğunu gözlemlenmiştir.

Trihalometanlar yüzeysel sulara bulunan organik bileşiklerin (humik ve fulvik asit) türevlerinin klor ile kimyasal reaksiyona girmesi sonucu oluşan yapılar olarak tanımlanır. Bunun yanı sıra uçucu organik bileşik olarak tanımlanmaktadır. Güncel olarak 600'den fazla dezenfeksiyon yan ürün olduğu bilinmekte ve her geçen yıl sayıları artmaktadır (3). Bu gruplar genellikle en sık gözlenen dört tür ile sınırlıdır.

1. Trihalometan yapıları 4'e ayrılır.
2. Bromodiklorometan (CHBrCl_2)
3. Dibromoklorometan (CHClBr_2)
4. Kloroform (CHCl_3)
5. Bromoform (CHBr_3)

Trihalometan gruplarından günümüzde içme sularında en çok rastlanan formu kloroform (CHCl_3) olup, su arıtım proseslerinde klorlama sırasında dezenfeksiyon yan ürünleri olarak ikincil mikro kirleticilerin önemli bir bölümünü oluşturmaktadır. ABD'de Çevre Koruma Ajansı (EPA) ve Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından B2 kategorisinde kanser oluşturma etkisine sahip grup olarak sınıflandırılır (4). Trihalometan konsantrasyonlarının fazla olduğu içme sularında, trihalometanların insan sağlığını olumsuz yönde etkilemesi sonucu böbreklerde, karaciğerde ve merkezi sinir sisteminde kalıcı hasar oluşturduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca trihalometanlar insan üzerinde yutma, solunum yoluyla veya deri teması ile maruz kalındığında kanserojen etkiye sahip olduğu da bilinmektedir (4). İçme sularında oluşabilecek trihalometan miktarlarını belirlemede kullanılan bir dizi standart metodoloji mevcuttur (5). Yaygın olarak kullanılan analitiksel metotlardan bazıları;

1. Sıvı-sıvı ekstraksiyonu
2. Katı faz ekstraksiyonu
3. Katı faz mikro ekstraksiyonu
4. Dynamic headspace purge and trap (6-7).

Trihalometan analizi sırasında, yukarıdaki yöntemlerin hepsi ekipman erişime bağlı olarak yaygın olarak kullanılmaktadır, fakat bu yöntemlerin bazı dezavantajları vardır.

Sıvı-sıvı ekstraksiyonları ile yapılan analizlerde, birden fazla solventler ile direk etkileşmesi sebebiyle yüksek oranda kontaminasyon riskine sahiptir.

Katı faz ekstraksiyonlarında ise düşük geri kazanım yüzdesine sahip, diğer yöntemlere göre daha yavaştır. Analizlerin yavaş gerçekleşmesi sebebi ile analiz sırasında olası trihalometan konsantrasyonlarının kaybını artırır (6,7).

Katı faz mikro ekstraksiyonu nispeten diğer yöntemlere göre ucuz, etkili ve kullanım kolaylıkları nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır. Literatürde genellikle yarı-kantitatif olarak algılanmaktadır (6,7).

Dynamic Headspace Purge&Trap en yaygın olarak kullanılan yöntemdir. Bu yöntemin dezavantajı ise analiz süresi diğer yöntemlere oran ile daha uzun sürede gerçekleşmektedir (6,7).

Uçucu organik bileşiklerin fiziksel ve kimyasal özellikleri, karbon zincirlerinden oluşan, normal oda sıcaklığında yüksek buhar basıncına sahip organik kimyasallardır. Amerikan Test ve Malzeme Kurumu'nun D3960 test yöntemine göre, Uçucu organik bileşikler 25°C 'de 13,3 Pa (0,1 mm Hg)'dan daha büyük bir buhar basıncına sahiptirler (8).

Uçucu organik bileşiklerin kaynama noktaları 40°C ile 260°C arasında değişmektedir.

Buna ek olarak, Dünya Sağlık Örgütü (WHO), 50°C ile 100°C arasında kaynama noktasına sahip bileşikler çok uçucu organik bileşikler (ÇUOB) olarak sınıflandırmaktadır (9). **Tablo 1**'de gösterilmiştir (10-13).

Uçucu organik bileşikler sahip oldukları kimyasal yapıları ve fiziksel özellikleri sayesinde su ortamında kolayca yayılabilmektedirler. Özellikle, suda çözünürlük, log Kow, akışkanlık, iyonlaşma potansiyeli, yüzey gerilimi parametreleri bu maddelerin ortama yayılma durumlarını belirleyen en önemli özelliklerin başında gelmektedir. Henry sabiti ise kimyasal denge durumunda olan bir maddenin su içindeki derişimi ve uçuculuk potansiyeli hakkında fikir vermektedir (14).

Tablo 1. Suda bulunan bazı önemli UOB'lerin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Uçucu Organik Bileşik	Molekül Formülü	Kaynama Noktası (°C)	Buhar Basıncı (mm Hg)	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Renk	Suda Çözünürlük (mg/L) (25 °C)	Yoğunluk (g/cm ³)	Suda Koku Eşiği (mg/L)	Yüzey Gerilimi (dynes/cm)	Akışkanlık (mP)	Yonizasyon Potansiyeli (eV)	Log Kow	Henry Sabiti (atm.m ³ /mol)
Diklorometan	CH ₂ Cl ₂	39,6	58,4 (25 °C)	84,93	Renksiz	13200	1,33	-	28,2	4,4	11,32	1,25	2,19x10 ⁻³
1,1-dikloroetan	C ₂ H ₄ Cl ₂	57,3	180,0 (20 °C)	98,95	Renksiz	8600	1,24	-	24,1	8,4	11,05	1,48	5,62x10 ⁻³
Triklorometan	CHCl ₃	61,0	158,3 (20 °C)	119,37	Renksiz	7950	1,48	2,4	27,1	5,6	11,42	1,97	3,67x10 ⁻³
1,2-dikloroetan	C ₂ H ₄ Cl ₂	83,5	61,0 (20 °C)	98,95	Renksiz	8600	1,25	-	32,2	8,4	11,05	1,48	9,79x10 ⁻⁴
Benzen	C ₆ H ₆	80,1	95,2 (25 °C)	78,11	Açık Sarı	1790	0,88	2,0	28,2	6,0	9,24	2,13	5,55x10 ⁻³
Trikloroeten	C ₂ HCl ₃	86,7	58,0 (20 °C)	131,38	Renksiz	1280	1,46	0,5	29,3	5,5	9,45	2,61	1,00x10 ⁻²
Bromodiklorometan	CHBrCl ₂	92,1	50,1 (20 °C)	163,82	Renksiz	3968	1,90	-	-	-	10,88	2,00	1,60x10 ⁻³
Toluen	C ₆ H ₅ CH ₃	110,6	28,4 (25 °C)	92,14	Renksiz	526	0,87	2,1	29,4	5,6	8,82	2,73	6,64x10 ⁻³
Dibromoklorometan	CHBr ₂ Cl	119,0	5,5 (25 °C)	208,28	Açık Sarı	2700	2,38	-	-	-	10,59	2,16	7,83x10 ⁻⁴
Tetrakloroeten	C ₂ Cl ₄	121,3	12,8 (20 °C)	165,82	Renksiz	206	1,62	4,7	31,7	9,3	9,32	3,40	1,84x10 ⁻²
Tetraklorometan	CCl ₄	76,5	91,3 (20 °C)	153,81	Renksiz	793	1,59	50,0	-	2,0	11,47	2,83	3,04x10 ²
Etilbenzen	C ₈ H ₁₀	136,0	6,8 (20 °C)	106,17	Renksiz	169	0,90	-	29,2	6,4	8,76	3,15	7,88x10 ⁻³
m-ksilen	C ₈ H ₁₀	139,4	8,4 (25 °C)	106,17	Renksiz	160	0,86	-	28,8	5,8	8,56	3,20	7,18x10 ⁻⁴
p-ksilen	C ₈ H ₁₀	138,4	8,8 (25 °C)	106,17	Renksiz	165	0,86	-	28,0	6,0	8,44	3,15	6,90x10 ⁻⁴
o-ksilen	C ₈ H ₁₀	144,4	6,7 (25 °C)	106,17	Renksiz	178	0,88	1,8	29,8	6,7	8,56	3,12	5,18x10 ⁻⁴
Stiren	C ₈ H ₈	145,2	4,5 (20 °C)	104,15	Açık Sarı	300	0,91	0,7	32,3	7,0	8,47	2,95	2,75x10 ⁻⁵
Tribromometan	CHBr ₃	149,5	5,3 (20 °C)	252,73	Renksiz	3100	2,89	0,3	41,5	-	10,48	2,40	5,35x10 ⁻⁴
İzopropilbenzen	C ₉ H ₁₂	152,4	4,5 (25 °C)	120,20	Renksiz	50	0,86	-	27,7	7,4	8,75	3,66	1,15x10 ⁻³
n-propilbenzen	C ₉ H ₁₂	159,2	3,4 (25 °C)	120,20	Renksiz	23	0,86	-	-	-	8,72	3,69	1,05x10 ⁻³
1,3,5-trimetilbenzen	C ₉ H ₁₂	164,7	1,9 (20 °C)	120,20	Renksiz	48	0,86	0,2	2,8	-	8,39	3,42	8,77x10 ⁻⁴
1,2,4-trimetilbenzen	C ₉ H ₁₂	168,0	7,0 (44 °C)	120,20	Renksiz	57	0,88	-	29,7	-	8,27	3,78	6,16 x10 ⁻³
1,3-diklorobenzen	C ₆ H ₄ Cl ₂	214,0	3,4 (38 °C)	146,99	Renksiz	125	1,29	-	36,2	10,4	9,07	3,53	3,10x10 ⁻³
1,4-diklorobenzen	C ₆ H ₄ Cl ₂	173,0	2,2 (25 °C)	146,99	Renksiz	79	1,25	-	31,4	8,4	8,98	3,44	2,43x10 ⁻³
1,2-diklorobenzen	C ₆ H ₄ Cl ₂	174,1	1,7 (25 °C)	146,99	Açık Sarı	156	1,30	0,3	36,6	13,2	9,06	3,38	1,90x10 ⁻³
1,3,5-triklorobenzen	C ₆ H ₃ Cl ₃	180,1	1,4 (25 °C)	181,44	Renksiz	6	1,46	-	-	8,4	-	4,19	1,89x10 ⁻⁴
1,2,4-triklorobenzen	C ₆ H ₃ Cl ₃	208,0	10,0 (78 °C)	181,44	Renksiz	49	1,45	3,0	-	-	-	4,02	1,42x10 ⁻³
1,2,3-triklorobenzen	C ₆ H ₃ Cl ₃	213,5	1,0 (25 °C)	181,44	Renksiz	30	1,45	3,0	-	16,8	-	4,05	1,25x10 ⁻³
Naftalin	C ₁₀ H ₈	218,0	0,1 (25 °C)	128,17	Kahverengi	31	1,16	6,8	31,8	7,5	8,12	3,30	4,83x10 ⁻⁴
Hekzakloro-1,3-bütadien	C ₄ Cl ₆	215,0	0,2 (25 °C)	260,74	Renksiz	3	1,56	-	-	24,5	-	4,78	8,15x10 ⁻³

Uçucu organik bileşiklerin yüksek buhar basıncı (düşük kaynama noktası), çok sayıda molekülünün daha serbest olarak hareket edip, maddenin hızlı bir biçimde form değiştirmesine sebep olur. Bu durum, maddelerin bulunduğu ortama kolayca yayılmalarına neden olmaktadır (15). Çoğu uçucu organik bileşikler, ortamda kalıcı ve hareketli olmasını sağlayan çeşitli özellikleri mevcuttur. Bu sebeple, insanlara ve sucul organizmalara ulaşarak, kanserojenik, mutajenik ve toksik etki yapabilmektedir (15).

Uçucu organik bileşikler su ortamında bulunması, çoğu zaman bir üretim alanından gelen bir kimyasal dökülme veya endüstriyel kirlilik belirtisidir. Uçucu organik bileşikler yağ giderici çözücüler, yakıtlar, boyalar, yapışkanlar, soğutucular, deodorantlar, petrol esaslı yakıtlarla ve farmasötik ve tarımsal ürünlerin üretiminde bulunabilmektedir (16-18).

Trihalometan oluşumuna etki eden faktörler,

1. Sıcaklık
2. Klor ile temas süresi
3. pH
4. Klor konsantrasyonu
5. Doğal organik madde miktarı
6. Bromür konsantrasyonu olmak üzere çeşitli faktörlere bağlıdır (19-20).

İlk olarak sıcaklığın artması, reaksiyon hızının artmasına neden olacağından trihalometan oluşum miktarında artış gözlemlenebilir (21).

Klor ile temas süresi arttırıldığından su içerisinde bulunan yüksek konsantrasyonlardaki klorür, bromür, pH ve organik madde miktarının artırılması bu bileşiklerin oluşumuna neden olur (22).

Su kaynaklarındaki trihalometan bileşiklerin giderilmesinde birçok farklı teknikler kullanılmıştır. Koagülasyon, sedimantasyon ve kum filtrasyonu gibi bazı su arıtım işlemlerinde koagülasyon, flukasyon, sedimentasyon ve kum filtrasyonu gibi bazı geleneksel işlemlerin kullanılması trihalometan öncül oluşumlarının ancak %30 giderildiği yapılan çalışmalarda gösterilmiştir (23).

Günümüzde trihalometan türevlerini gidermek ve elimine etmek için birçok metot bulunmaktadır. Bunlardan ilki;

Isıtma yöntem: bu bileşiklerin oluşumundan sonra trihalometanları uzaklaştırmak için kullanılan yöntemlerden biridir. Bu yöntem, içme sularında trihalometanların her birinin belirli bir kaynama noktasında uzaklaştırıldığı kimyasal buharlaşma sürecine dayanır (24).

Bu bileşiklerin giderilmesinde kullanılan ileri arıtma prosesleri ise; aktif karbon (25), membran filtrasyon (26), ultrasonik (27), ters ozmos gibi proseslerin uygulanabilmesi için kimyasallara ve belirli laboratuvar koşullarına ihtiyaç duyulmaktadır. Arıtım proseslerinin maliyetlerinin çok yüksek olması nedeniyle, pratik, düşük maliyetli, giderim verimliliği yüksek proseslerin uygulanabilirliği artırılabilir.

Yapılan deneysel çalışmalarda Kocaeli bölgesinde klorlama işleminden sonra iki farklı noktadan alınan içme suyu numuneleri üzerinde Gaz kromatografisi-kütle dedektörü cihazı ile trihalometan türlerinin miktar analizi yapılması amaçlanmıştır.

GEREÇ VE YÖNTEM

Çalışma sırasında etik ilkelere bağlı kalınmıştır. İzmit Su ve Kanalizasyon İdaresi Etik Kurulu'ndan, yapılan çalışmalar kapsamında Kocaeli Merkez Laboratuvarı'nda elde edilen verilerin kullanımı ile ilgili gerekli izimler alındı (Tarih 21.05.2020 ve Protokol No: 96657289-155.05-E.8292).

Analitik cihazlar;

1. Agilent 7890 gaz kromatografisi ve 5977 kütle dedektörü
2. Teledyne tekmar purge&trap

Verilerin analizinde HP ChemStation programı kullanılmıştır. Gaz kromatografi cihazı 60 m uzunluğunda, 0,200 mm iç çapında ve 1,12 µm film kalınlığında sıcaklık aralığı (-60 °C-280 °C) özelliklerine sahip HP-VOC kapiler kolon kullanılmıştır. Taşıyıcı gaz olarak 14.0 ml/dk Helyum gazı ve make-up gaz olarak 28.9 ml/dk azot gazı kullanılmıştır. Çalışmalar split mod'da gerçekleştirilmiştir. Trihalometan analizler için toplam analiz süresi 31 dakika olarak belirlenmiş. İçme suyu analizleri için enjeksiyon hacmi 5 mL 'dir.

Reaktif ve kimyasallar;

1. Yüksek saflıkta (%95)'lik metanol
2. Dr. Ehrenstrofer Bromoform, standard 100 ng/µl (ppm)
3. Dr. Ehrenstrofer Bromodiklorometan, standard 100 ng/µl (ppm)
4. Dr. Ehrenstrofer Dibromklorometan, standard 100 ng/µl (ppm)
5. Dr. Ehrenstrofer Kloroform, standard 5000 ng/µl (ppm)
6. Ultrasafsu, 18 MH.c
7. 100 ml'lik balonjojeler 6 adet
8. 1 µl ile 1000 µl hacimler arası otomatik pipet

Analitik Cihaz Parametreleri

On adet içme suyu numuneleri üzerinde yapılan çalışmalarda güncel cihaz parametreleri **Tablo 2**, **Tablo 3** ve **Tablo 4**'de gösterildi.

Tablo 2. Gaz kromatografisi-inlet parametreleri

GC-MS Purge&Trap cihaz parametreleri			
		Uygulanan değer	Güncel
GC-Kolon parametreleri	Akış	1 ml/dk	0,1 ml/dk
	Basınç	34,28 psi	0 psi
	Ortalama hız	25,641 cm/sn	0 ml/min
	Tutunma süresi	3,9 dk	-

Tablo 3. Gaz kromatografisi-kolon parametreleri

GC-MS Purge&Trap cihaz parametreleri			
		Uygulanan değer	Güncel
GC-Inlet parametreleri	Sıcaklık	250 °C	24,1 °C
	Basınç	34,28 psi	0 psi
	Akış süresi	14 ml/min	0 ml/min
	Mod	Split	Split

Tablo 4. Gaz kromatografisi -purge&trap parametreleri

GC-MS Purge&Trap cihaz parametreleri				
		Akış (ml-dk)	Zaman (dk)	Sıcaklık (°C)
GC-Purge&Trap parametreleri	Dry purge	100 ml/dk	2 dk	20 °C
	Purge	40 ml/dk	11 dk	20 °C
	Ön yıkama zamanı	-	0,5 dk	-
	Fırın sıcaklığı	-	-	141 °C
	Trap	-	-	36 °C

İçme Suyu Numunelerinin Hazırlanması

Çalışma kapsamında Kocaeli bölgesinde iki farklı noktadan alınan 10 adet içme suyu numuneleri 1000 ml amberli (kahverengi) numune kaplarına hava kabarcığı olmayacak ve tam dolu olacak şekilde alındı. Numunelerin alındığı bölgeler **Resim 1**'de gösterildi. Eğer bakiye klor miktarı fazla ise numuneyi almadan önce numune kabına her 40 ml numune miktarı için 25 mg askorbik asit ilave edilebilir. Numuneler analizi yapılana kadar ≤+4 °C 'de muhafaza edilmiştir.

İçme Suyu Numunelerinin Analizi

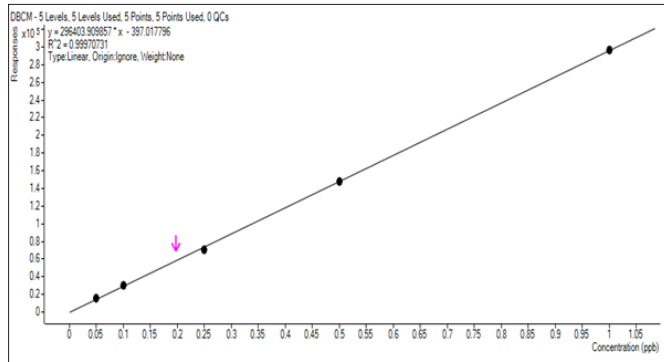
İçme suyu numuneleri analiz kapsamında yapılan çalışmalarda EPA (524.2) metodu esas alınarak, farklı konsantrasyonlardaki sertifikalı referans malzemeler (CRM) ile gerekli analitiksel hesaplamalar yapılarak 100 ml'lik hacimli balonjoje içerisine uygun bir çözücü (genellikle metanol) ile çözülerek 100 µg/l (ppb) olacak şekilde arastok çözeltisi hazırlanır. Çözelti tekrardan kullanılmak üzere -18 °C'de saklanmıştır.



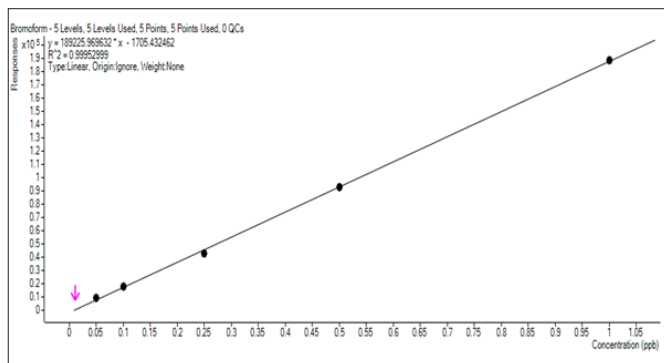
Resim 1. İçme suyu numunelerinin alındığı noktalar A ve B noktaları olmak üzere;

Hazırlanan arastok çözeltisinden farklı konsantrasyonlara sahip 5 noktali kalibrasyon eğrileri oluşturuldu. Kalibrasyon noktaları;

1. 0,05 ppb
2. 0,1 ppb
3. 0,25 ppb
4. 0,5 ppb
5. 1 ppb olacak şekilde kalibrasyon eğrileri her bir trihalometan bileşikleri için **Grafik 1**, **Grafik 2**, **Grafik 3**, **Grafik 4** ve **Grafik 5**'de gösterildi.

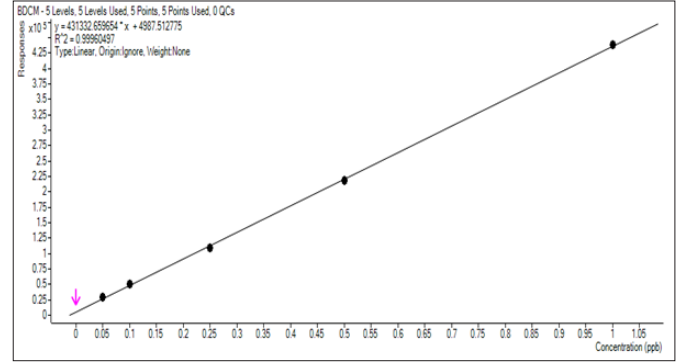


Grafik 1. Dibromoklorometan (DBCM) kalibrasyon eğrisi

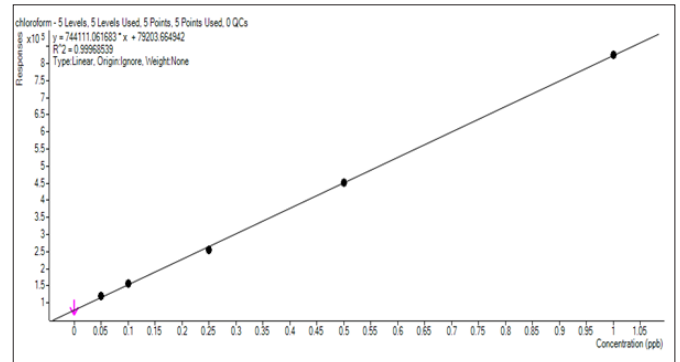


Grafik 2. Bromoform (tribromometan) kalibrasyon eğrisi

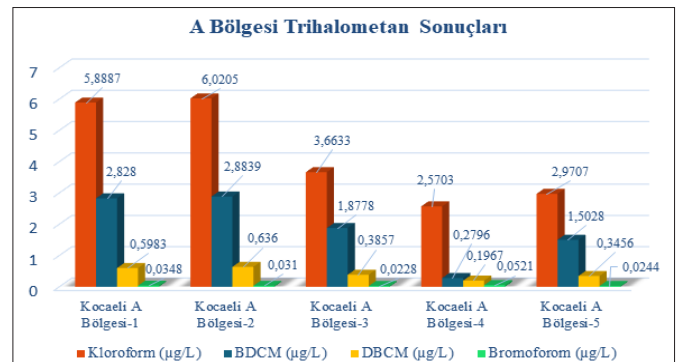
İçme suyu analizlerin, trihalometan gruplarının Bromodiklorometan (BDCM), diklorobromometan (DBCM), bromoform, kloroform yapılarının parçalanma iyonları ve kromatogram üzerinde alıkonma zamanları **Tablo 5**'te gösterildi.



Grafik 3. Bromodiklorometan (BDCM) kalibrasyon eğrisi



Grafik 4. Kloroform (triklorometan) kalibrasyon eğrisi



Grafik 5. A bölgesinde yapılan deneysel çalışmalar

Tablo 5. Trihalometan grubunun alıkonma süreleri ve parçalanma iyonları

Bileşikler	Alıkonma süreleri (dk)	Parçalanma iyonları (m/z)
Kloroform	8,651	47,0-83,0-85,0
BDCM	10,073	83,0-85,0-131,0
DBCM	11,528	127,0-129,0-131,0
Bromoform	12,956	171,0-173,0-175,0

Gaz kromatografi-kütle spektrometresi ile gazdan arındırma ve tutma yöntemi ile Kocaeli bölgesinde iki farklı noktadan alınan toplam 10 adet numuneden her biri 50 ml hacimde olacak şekilde silikon kapaklı viallerin içerisine alıp, hacimce tam dolu ve hava boşluğu kalmayacak şekilde oto örnekleyici içerisine yerleştirildi. Oto örnekleyicide bir iğne yardımı ile 5 ml analitten alınarak sparger kısmına gönderilir. Sparger içeriğinde bulunan numune bir inert gaz yardımı ile genellikle (helyum, azot) 10 ml/dk akış hızında 11 dakika boyunca purge işlemine tabi tutulur. Purge işlemi sonrasında uçucu bileşikler trap (aktif karbon) yüzeyinde absorplanır. Trap kısmına uygulanan şok ısı etkisi ile yaklaşık (260 °C)'de uçucu bileşikler kolona gönderilerek bir kütle dedektörü yardımıyla kantitatif analizleri gerçekleştirildi.

İki farklı kişinin yedi tekrarlı çalışması sonucunda en düşük dedeksiyon limiti (LOD)-ölçülebilir en düşük miktar limiti (LOQ) değerleri her bir THM bileşikleri için **Tablo 6**'da aşağıdaki değerler saptanmıştır.

Tablo 6. THM ölçülebilir en küçük dedeksiyon limiti (LOD)-ölçülebilir en düşük miktar limiti (LOQ) sonuçları

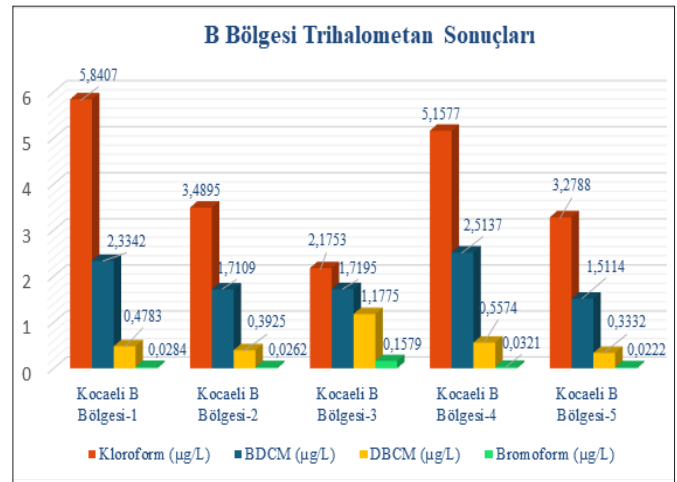
Standartlar	Ölçülebilir en düşük dedeksiyon limiti (LOD)	Ölçülebilir en küçük miktar limiti (LOQ)
Triklorometan	0,006 µg/L	0,053 µg/L
Bromodiklorometan	0,006 µg/L	0,051 µg/L
Diklorobromometan	0,010 µg/L	0,051 µg/L
Bromoform	0,007 µg/L	0,052 µg/L

BULGULAR

Kocaeli ili sınırlarında farklı iki bölgede gerçekleştirdiğimiz deneysel çalışmalarda; Gaz kromatografi-kütle dedektörü Purge&Trap cihazından yararlanılarak A noktası için yapılan her bir trihalometan analizi neticesinde en yüksek kloroform (triklorometan) konsantrasyonunun olduğu en düşük ise bromoform (tribromometan) olduğu gözlemlendi.

A ve B noktalarındaki toplam trihalometan miktarları

- A noktası için; 32,44 µg/l (ppb)
- B noktası için; 32,93 µg/l (ppb) olduğu saptandı **Tablo 7**'de gösterilmiştir.
- A noktası için en yüksek kloroform (triklorometan) konsantrasyonu; 6,02 µg/l (ppb)
- A noktası için en düşük bromoform (tribromometan) konsantrasyonu; 0,024 µg/l (ppb)
- A noktası için beş numune üzerindeki toplam trihalometan sonuçları **Grafik 5**'te gösterildi.
- B noktası için yapılan deneysel çalışmalarda A noktasında yapılan çalışmalara benzerlik gösterirken, trihalometan üyelerinde miktarsal değişiklikler olduğu saptanmıştır.
- B noktası için en yüksek kloroform (triklorometan) konsantrasyonu; 5,84 µg/l (ppb)
- B noktası için en düşük bromoform (tribromometan) konsantrasyonu; 0,022 µg/l (ppb)
- B noktası için beş numune üzerindeki toplam trihalometan sonuçları **Grafik 6**'da gösterildi. Elde edilen deneysel bulgular uluslararası yönetmeliklere kıyasla çok altında olduğu gözlemlendi.



Grafik 6. B bölgesinde yapılan deneysel çalışmalar

Tablo 7. Kocaeli bölgesinde iki farklı noktadan alınan içme suyu numunelerinde trihalometan sonuçları

Kocaeli -A Bölgesi Kocaeli -B Bölgesi	İçme suları içerisindeki Trihalometan Seviyeleri			
	Kloroform (µg/L)	BDCM (µg/L)	DBCM (µg/L)	Bromoform (µg/L)
Kocaeli -A Bölgesi 1.Numune	5,8887	2,828	0,5983	0,0348
Kocaeli -A Bölgesi 2.Numune	6,0205	2,8839	0,636	0,031
Kocaeli -A Bölgesi 3.Numune	3,6633	1,8778	0,3857	0,0228
Kocaeli -A Bölgesi 4.Numune	2,5703	0,2796	0,1967	0,0521
Kocaeli -A Bölgesi 5.Numune	2,9707	1,5028	0,3456	0,0244
Kocaeli -B Bölgesi 1.Numune	5,8407	2,3342	0,4783	0,0284
Kocaeli -B Bölgesi 2.Numune	3,4895	1,7109	0,3925	0,0262
Kocaeli -B Bölgesi 3.Numune	2,1753	1,7195	1,1775	0,1579
Kocaeli -B Bölgesi 4.Numune	5,1577	2,5137	0,5574	0,0321
Kocaeli -B Bölgesi 5.Numune	3,2788	1,5114	0,3332	0,0222

TARTIŞMA

Trihalometan oluşumları yıllardır bilinmesine rağmen günümüze kadar yapılan çalışmaların birçoğu yerel ve laboratuvar değerlendirmelerine dayanmaktadır.

Kocaeli bölgesinde belirlenmiş noktalardan alınan içme suyu numuneleri üzerinde yapılan çalışmalarda trihalometanların miktarsal tayinleri analiz edildi. Her iki noktada elde edilen bulgular çevre koşulları ve insan sağlığını olumsuz yönde etkilemeyecek derecede değerler kaydedildi.

Farklı zamanlarda trihalometan oluşumu üzerine yapılan çeşitli çalışmalarda elde edilen sonuçlar, içme suyu kaynaklarında ve su havzalarında bulunan organik madde miktarı, trihalometan oluşumunda ilişkisi olduğu tespit edilmiştir.

Ayrıca, klorlu suda THM oluşumu, mevsimlere ve su kaynaklarının coğrafi konumuna bağlı olarak önemli ölçüde değişebilir (28). Örnek olarak dünyanın çeşitli ülkelerinde, İspanya, Çin, Güney Kore, Yunanistan ve ABD gibi farklı coğrafi konumlarda, su arıtma tesislerindeki THM ortalamaları 9-129 µg/L aralığında olduğu ifade edilmiştir (29-31).

Literatürde yapılan bazı çalışmalarda ise İstanbul Bölgesi için 3 farklı noktada (Büyükçekmece-Avcılar-Beylikdüzü-Esenyurt) mevkilerinde bahar aylarında yapılan çalışmalarda THM miktarları sırası ile (Büyükçekmece; 55-75 µg/L, Avcılar; 74-96 µg/L, Beylikdüzü; 64-81 µg/L, Esenyurt; 83-99 µg/L). İstanbul Bölgesinde yaz aylarında yapılan çalışmalarda elde edilen trihalometan miktarları sırası ile (Büyükçekmece; 96 -116 µg/L, Avcılar; 116-145 µg/L, Beylikdüzü; 100-130 µg/L, Esenyurt; 128-154 µg/L) gözlemlenmiştir (32). Diğer bir çalışmada ise Zonguldak Bölgesinde Terkos Gölü Suyu, Ulutan Barajı ve İstanbul Bölgesinde Büyükçekmece Göl Suyu toplam trihalometan oluşum miktarları sırasıyla (350,14 µg/L, 205,01 µg/L, 284,41 µg/L) olduğu gözlemlenmiştir (33).

Bu sonuçlar aynı zamanda klorlama miktarına bağlı olarak meydana gelen trihalometan oluşumu arasında kuvvetli bir ilişki olduğunu göstermektedir. Başka bir deyişle, organik karbonu hidrofobik yapıda olan su kaynaklarının klorlanması sırasında hidrofilik organiklere göre daha yüksek miktarda THM meydana gelmektedir (33).

Diğer bir etken olarak çözeltilerin pH seviyesi klorlama süresince meydana gelen Trihalometan'ın tür ve miktarları üzerinde önemli etkisi bulunmaktadır. pH=8 ila 9 arasında trihalometan bileşiklerinin konsantrasyonları, asidik koşullara göre daha yüksektir (34). Bunun sebebi alkali koşullarda OH⁻ iyonu ile organik karbon arasında meydana gelen hidroliz reaksiyonunun THM oluşumu üzerinde önemli bir etkisi olduğu ve bundan dolayı daha yüksek THM oluştuğu ortaya konulmuştur.

Diğer yandan bu konu ile ilgili yapılan diğer araştırmalarda, alkali şartlarda organik bileşikler ile klor arasında meydana gelen baz-kataliz gibi yer değiştirme reaksiyonlarının organik bileşikler ile klor arasındaki oksidasyon reaksiyonlarından daha hızlı meydana geldiğini dolayısıyla özellikle pH 8 ve pH 9 gibi değerlerde daha yüksek miktarlarda kloroform oluştuğu gözlemlenmiştir (35).

Deneysel çalışmalar sonucunda, toplam organik karbon ile klor ihtiyacı arasında doğrusal bir ilişki mevcut olmadığı gözlemlendi. Klor miktarı toplam organik karbon miktarına bağlı olmayarak mevsimsel geçişlerde farklılık gösterebilir. Özellikle yaz aylarında meydana gelen mikrobiyolojik faaliyetlerin etkinliğinin kış aylarına göre daha yüksek seviyelerde olması, klor dozajlama miktarlarında farklılık göstermektedir. Bunun neticesinde klor ile reaksiyona giren maddelerin her su kaynağında değişiklik göstermesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

SONUÇ

İçme sularının arıtımında dezenfeksiyon aracı olarak kullanılan klor bileşiklerinin oluşturduğu yan ürünler dünya üzerinde su kalitesi ve canlı yaşamı için büyük öneme sahiptir. Artan küresel ısınma etkileri ile beraber değişen çevre koşulları su kaynakları korunmasını her geçen gün önem arz etmektedir. Bu yüzden, insan yaşamının temel yapı taşlarından olan suda bu kirleticilerin analiz edilmesi ve izlenmesi kritik önem taşımaktadır.

Literatürde yapılan dezenfeksiyon yan ürünleri ile ilgili çalışmalarda bu ürünlere fazla maruz kalmaları durumunda insan sağlığı üzerinde olumsuz etkilere sahip olduğu bilinmektedir. Gündelik yaşamımızda bu etkileri en aza indirmek için birkaç basit yöntemler uygulanabilir.

Bunlar;

1. Filtrasyon işlemi
2. Havalandırma gibi yöntemler uygulanarak maruz kalınan trihalometan miktarlarında azalmalar gözlemlenebilir.

Kocaeli Bölgesinde farklı noktalarda gerçekleştirilen çalışmalarda bu metod için dedeksiyon limiti (LOD) kloroform için; 0,006 µg/L, bromodiklorometan için; 0,006 µg/L, diklorobromometan için; 0,010 µg/L bromoform için; 0,007 µg/L olup iki farklı kişinin istatistiksel çalışmalar sonucunda elde edildi. Kocaeli Bölgesinde iki farklı noktadan alınan on adet numuneler üzerinde gerçekleştirilen trihalometan analizleri her bir numunenin miktarsal sonuçları **Grafik 5.** ve **Grafik 6.** gösterilmiştir. Elde edilen verilere göre her iki noktada

elde edilen bulgular nispeten birbirine yakın olduğu gözlemlendi. Bu çalışmalar neticesinde en yüksek konsantrasyon derişiminin klorofom bileşigi olduğu, en düşük konsantrasyon derişiminin bromofom bileşigi olduğu saptanmıştır. Uluslararası standartlarda belirtilen içme suyu THM miktarı olan 100 µg/L (ppb) limit değerinin altında kaldığı görüldü.

Bu bölgelerde yaşayan insanlar için elde edilen bulgular bir sağlık problemi oluşturmadığı gözlemlendi. Bu çalışmanın sonuçları dikkate alınarak, artan çevre kirliliği karşılık içme suyu temin eden tesislerde, daha etkili arıtma prosesleri kullanılarak içme suyu kalitesini artıracak ve insan sağlığını daha az tehdit edecek maliyeti düşük arıtım prosesleri uygulanabilir.

ETİK BEYANLAR

Etik Kurul Onayı: İzmit Su ve Kanalizasyon İdaresi Etik Kurulu'ndan, yapılan çalışmalar kapsamında Kocaeli Merkez Laboratuvarı'nda elde edilen verilerin kullanımı ile ilgili gerekli izimler alındı (Tarih: 21.05.2020, Karar no: 96657289-155.05-E.8292).

Hakem Değerlendirme Süreci: Harici çift kör hakem değerlendirmesi.

Çıkar Çatışması Durumu: Yazarlar bu çalışmada herhangi bir çıkara dayalı ilişki olmadığını beyan etmişlerdir.

Finansal Destek: Yazarlar bu çalışmada finansal destek almadıklarını beyan etmişlerdir.

Yazar Katkıları: Yazarların tümü, makalenin tasarımına, yürütülmesine ve analizine katıldıklarını ve son sürümünü onayladıklarını beyan etmişlerdir.

KAYNAKLAR

- White GC, ed. The Handbook of Chlorination, 2nd ed., New York, Van Nostrand Reinhold, 1986.
- Bellar TA, Lichtenberg JJ. Determining volatile organics at microm-per-liter levels by gas chromatography. J Am Water Work As 1974; 66: 739-44.
- Linge KL, Liew D, Kiristiana I, Cadee K, Charrois JWA, Joll CA. Thirty years of Australian disinfection by-product research: an overview of the changing research. Water 2015; 42:71-7.
- Nurden AT. Platelets, inflammation and tissue regeneration. Thromb Haemost 2011; 105: 13-33.
- Pavon J, Martin S, Pinto C, Cordero B. Determination of trihalomethanes in water samples: a review. Anal Chim Acta 2008; 629: 6-23.
- US EPA. Analysis of Trihalomethanes in Drinking Water By Liquid/Liquid Extraction. Genium Publishing Corporation; Schenectady, NY, USA: 1979. (EPA 500 Series).
- Cardador MJ, Serrano A, Gallego M. Simultaneous liquid-liquid microextraction/methylation for the determination of haloacetic acids in drinking waters by headspace gas chromatography. J Chromatogr A 2008; 1209: 61-9.
- Zoccolillo L, Amendola L, Cafaro C, Insogna S. Improved analysis of volatile halogenated hydrocarbons in water by purge-and-trap with gas chromatography and mass spectrometric detection. J Chromatogr A 2005; 1077: 181-7.
- ASTM. The ASTM standard practice for determining volatile organic compounds (VOC) contents of paints and related coating (D3960), American Society for Testing and Materials, Philadelphia, USA, 1989.
- WHO. Indoor air quality: Organic pollutants, Report on a WHO Meeting, World Health Organization, Berlin, 1987.
- ATSDR. Agency for toxic substances and registry, U.S. Public Health Service, U.S. Department of Health and Human Service, Atlanta, 1997.
- EPA. Volatile organic compounds in water, soil, soil gas, and air by direct sampling ion trap mass spectrometry (DSITMS), US Public Health Service, US Department of Health and Human Service, USA, 2002.
- Daubert TE, Danner RP. Physical and Thermodynamic Properties of Pure Chemicals Data Compilation, Taylor and Francis, Washington, 1989.
- Callahan MA, Slimak NW, Gabel NW, et al. Water-Related Environmental Fate of 129 Priority Pollutants, US Environmental Protection Agency, Washington, 1989, 1-59.
- Erol A, Ayla D, Mustafa Ö. Polisiklik aromatik hidrokarbonlar ve sağlığa etkileri. Mehmet Akif Üni Fen Bilim Enst Derg 2012; 3: 45-52.
- Ayers MA, Kennen JG, Stackelberg PE. Water Quality in the Long Island-New Jersey Coastal Drainages New Jersey and New York, US Geological Survey Circular 1201, New Jersey, 2000.
- Bloemen HJ, Burn J. Chemistry and Analyses of Volatile Organic Compounds in the Environment, Blackie Academic and Professional, Glasgow, Scotland, 1993, pp. 290.
- Smith JA, Witkowski PJ, Fusillo TV. Manmade Organic Compounds in The Surface Waters Of The United States-A Review Of Current Understanding, U.S. Geological Survey Circular 1007, New Jersey, 1988. pp. 92.
- Navalon S, Alvaro M, Garcia H. Carbohydrates as trihalomethanes precursors. influence of pH and the presence of Cl(-) and Br(-) on trihalomethane formation potential. Water Res 2008; 42: 3990-4000.
- Sadiq R, Rodriguez MJ. Disinfection by-products (DBPs) in drinking water and predictive models for their occurrence: a review. Sci Total Environ 2004; 321: 21-46.
- McFadyen JD, Kaplan ZS. Platelets are not just for clots. Transfus Med Rev 2015; 29: 110.
- Alicia C. DBP formation during chlorination. J AWWA 2000; 92: 76-90.
- Chen C, Zhang X, Zhu L, He W, Han H. Changes in different organic matter fractions during conventional treatment and advanced treatment. J Environ Sci 2011; 23: 582-6.
- Baytak D, Sofuoglu A, Inal F, Sofuoglu SC. Seasonal variation in drinking water concentrations of disinfection by-products in İzmir and associated human health risks. Science of the Total Environment 2008; 407: 286-96.
- Fazlzadeh Davil M, Mahvi AH, Mazloomi S, Nabizadeh R, Younesian M, Nazmara S. Concentration of trihalomethanes in tehran drinking water. Int J Hyg Environ Health 2011; 2: 45-52.
- Asgari GH, Ghanizadeh A, Mohammadi S. Adsorption of humic acid from aqueous solutions onto modified pumice with hexadecyl trimethyl ammonium bromide. J Babol Univ Med Sci 2012; 14: 14-22.

27. Wells WW, Benjamin MM, Korshin GV. Effects of thermal treatment on halogenated disinfection by-products in drinking water. *Wat Res* 2001; 35: 3545–50.
28. Krasner SW, Wright JM. The effect of boiling water on disinfection by-product exposure, *Water Res* 2005; 39: 855–64.
29. Kampioti AA, Stephanou EG. The impact of bromide on the formation of neutral and acidic disinfection by-products (DBPs) in Mediterranean chlorinated drinking water, *Water Res* 2002; 36: 2596–606.
30. Kim J, Chung Y, Shin D, et al. Chlorination by-products in surface water treatment process. *Desalination* 2003; 151: 1–9.
31. Hladik ML, Focazio MJ, Engle M. Discharges of produced waters from oil and gas extraction via wastewater treatment plants are sources of disinfection by-products to receiving streams. *Sci Total Environ* 2014; 466–467: 1085–93.
32. Verschuere K. Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals, Van Nostrand Reinhold Company Inc., New York, 1983.
33. Toroz I, Uyak V. Seasonal variations of trihalomethanes (THMs) in water distribution networks of Istanbul City. *Desalination* 2005; 176: 127–41.
34. Özdoğan N, Özdemir K. İçme suyu kaynaklarındaki trihalometan oluşumunun incelenmesi. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Derg* 2019; 17: 776–85.
35. Özdemir K, Toröz I, Uyak V. Relationship among chlorine dose, reaction time and bromide ions on trihalomethane formation in drinking water sources in Istanbul, Turkey. *Asian J Chem* 2014; 26: 6935–9.