

KONYA YERALTI SUYUNDA KLORLU BENZENLERİN GC/ECD İLE ANALİZİ

Mehmet Emin AYDIN, Süheyla YILDIZ, Gülnihal KARA, Ali TOR
S.Ü., Müh.-Mim. Fakültesi, Çevre Müh. Böl., 42031, Kampus-KONYA

Makalenin Geliş Tarihi: 17.01.2005

ÖZET: Uçucu organik bileşiklerden olan klorlu benzenler tarafından yeraltı suyunun kirlenmesi oldukça önemli bir çevre problemidir. Bu nedenle benzen bileşiklerinden kaynaklanan kirlenmenin tespiti için belirli periyotlarla yeraltı suyunun izlenmesi gereklidir. Klorlu benzen bileşikleri; uçucu olmaları nedeniyle, yeraltı sularında yüzey sularından daha yüksek konsantrasyonlarda bulunmaktadır. Bu çalışmada; Bromobenzen ve klorlubenzen bileşiklerinden; 1,3-Diklorobenzen, 1,4-Diklorobenzen, 1,2-Diklorobenzen, 1,2,4-Triklorobenzen, 1,2,3-Triklorobenze'nin yeraltı sularında konsantrasyonlarının tespiti için EPA metod 504. mikro ekstraksiyon yöntemi modifiye edilerek kullanılmıştır. Konya şehrine içme suyu sağlayan kuyu ve memba sularında klorlu benzenler izlenmiştir. Çalışmada klorlu benzenlerin EPA ve WHO tarafından öngörülen limit değerlerin altında olduğu tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Klorlu benzenler, mikro ekstraksiyon, GC/ECD, yeraltı suyu.

Investigation of Chlorinated Benzenes in Konya Ground Water With GC/ECD

ABSTRACT: Contamination of groundwater with volatile organic compounds such as chlorinated benzenes is an important environmental pollution problem. Therefore monitoring these substances in groundwater is necessary for determination of water contamination. Chlorinated benzenes are found relatively in low concentrations in surface waters compared with ground waters because of their volatility. In this study Bromobenzene and chlorinated benzenes such as 1,3-Diklorobenzen, 1,4-Diklorobenzen, 1,2-Diklorobenzen, 1,2,4-Triklorobenzen, 1,2,3-Triklorobenzene in groundwater were determined by the micro extraction method (EPA method 504). The monitoring of chlorinated benzenes in well and spring water which supply the drinking water for Konya was carried out. In the study, it was determined that chlorinated benzenes was below the concentration limited by EPA and WHO.

Key Words: Chlorinated benzenes, micro extraction, GC/ECD, groundwater.

GİRİŞ

Suyun kirlenmesine neden olan kirleticiler, suyun kullanım amacına göre çeşitlilik göstermektedir. Endüstriyel faaliyetler sonucu oluşan atıksular evsel atıksulardan farklı olarak endüstriye özel kirleticiler ihtiva etmektedirler. Evsel atık sular organik maddeler bakımından zenginken endüstriyel atık sular genellikle ağır metaller, uçucu organik maddeler, toksik maddeler, madeni yağlar, pestisitler gibi kompleks bileşikler içermektedir (Yalçın ve

Gürü, 2002). Organik maddelerin kaynakları genel olarak; Bitki, hayvan artıkları, pestisit, uçucu organik bileşikler ve diğer sentetik kimyasallar, tarımsal faaliyetler olarak özetlenebilir (Aydın ve Ateş, 2001). Genellikle endüstride solvent olarak kullanılırlar. Ayrıca boyalar, yapıştırıcılar, deodorantlar, soğutucular, yakıtlar dahil çeşitli ürünlerde de kullanılırlar (Kostopoulou ve diğ., 2000; Brown ve diğ., 1999). Uçucu organik bileşiklerin en önemli kaynaklarından biride dizel yakıtların yer altı depolarından oluşan sızıntılardır. Benzin;

benzene, toluene, ethylbenzene ve ortho – meta – para- xylenes (BTEX) gibi pek çok uçucu ve yarı uçucu hidrokarbonların karışımını kapsamaktadır (Daifullah ve diğ., 2003).

Uçucu organik bileşikler tarımda fumigant (kloroform, 1-3-Dikloropropen, Dikloropropan, 1,2- Dibromometan, 1,2-Dikloroetan, Trikloroetan, naftalin, 1,2-Diklorobenzen), herbisit (1,4-Diklorobenzen, 1,2,4-Triklorobenzen) ve pestisitler için solvent olarak (xylenler) kullanılır (Schmidt ve diğ., 2004). İçme suyu için limit değerler benzene için 1µg/L, toluene için 50µg/L ve xylene için 100µg/L olarak belirlenmiştir (Kubinec ve diğ., 2004; Nikalaou ve diğ., 2002).

Klorlu benzen bileşikleri; gaz ve kok kömürü üretiminde yan ürün olarak üretilen veya petrolden üretilen kanserojen, toksik, yanıcı bileşiklerdir. Bu bileşiklerin sudaki en önemli kaynakları atmosferik yağışlar (yağmur ve kar), kimyasal tesislerin atıkları, petrol istasyonlarının yeraltı depolama tanklarıdır. Çok düşük konsantrasyonlarda bile kanserojen etkiye sahip benzen bileşikleri suya karıştığı zaman tat ve koku yoluyla fark edilememekte buda insan sağlığı için oldukça önemli bir tehlike oluşturmaktadır.

Klorobenzen; Suda çok az çözünmesine rağmen kolayca buharlaşır. Çevrede doğal olarak meydana gelmez. Üretimi ABD’de sınırlandırılmıştır. Son zamanlara kadar fenol ve DDT gibi diğer kimyasalların üretiminde ara bileşik olarak kullanılırken günümüzde bazı pestisit formüllerinde solvent olarak, boya maddelerinin, diğer kimyasal maddelerin üretiminde ara kimyasal madde olarak kullanılmaktadır. Ayrıca suyun klorlanması ile de oluşur. Klorobenzenler, solunum sistemini tahriş ederler ve merkezi sinir sistemi bozukluklarına neden olurlar.

Diklorobenzenler üç izomerli halojenli aromatik bileşiklerdir. 1,2- Diklorobenzen ve 1,3- Diklorobenzen oda sıcaklığında sıvıyken 1,4- Diklorobenzen katıdır. 1,2,3-Triklorobenzen ve 1,2,4-Triklorobenzen suda çözünmez bu bileşikler boya maddelerinin üretiminde ara bileşik olarak kullanılırken, herbisitlerin üretiminde de yaygın olarak kullanılırlar. Bu bileşikler kanserojen özelliklerinden dolayı insan sağlığı için oldukça önemlidirler.

MATERYAL VE METOT

Numune Alma ve Ekstraksiyon

Numuneler 500 ml’lik şişelere içinde hiç hava kabarcığı kalmayacak şekilde taşırılarak doldurulmuş ve numune sıcaklığı laboratuvara getirilinceye kadar soğutucu kaplarda 4 °C’de taşınmıştır. Numuneler alınır alınmaz anlık olarak pH ve sıcaklıkları ölçülmüştür.

Standartlar

Stok standartlar, 1µl’lik saf Bromobenzen, 1,2-Diklorobenzen, 1,3-Diklorobenzen, 1,4-Diklorobenzen, 1,2,3-Triklorobenzen, 1,2,4-Triklorobenzen, standartlarından, 100 ng/µL konsantrasyonunda karışık standart olarak hazırlanmıştır. Analizlerde kullanılan kimyasalların tamamı analitik saflıktadır (Riedel de Haen/Fluka and Merck).

Metod Optimizasyonu ve Dedeksiyon Limiti

Optimizasyon çalışmaları split-splitless enjektör, Elektron yakalayıcı dedektör (ECD) ve 30 m, 0.25 mm iç çap (ID=0.25 mm), 1.8 (µm) film kalınlığında DB 624 WB kapiler kolon ile donatılmış Shimadzu GC-17 Ver.3 model gaz kromatograf kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

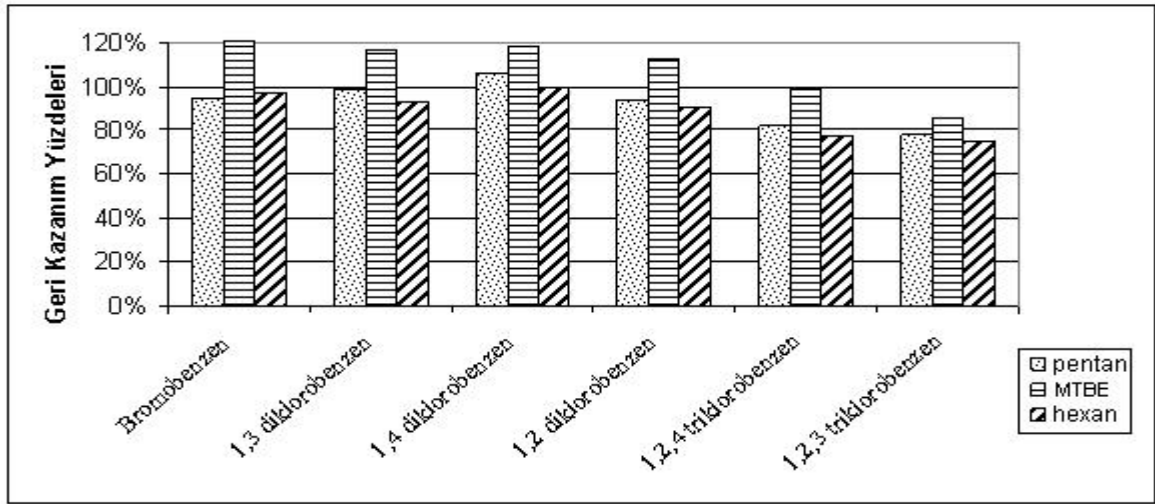
Gaz kromatografda splitless modda çalışılmıştır. Taşıyıcı gaz olarak (1.5 mL/dakika) nitrojen, make-up gaz olarak (40 mL/dakika) nitrojen kullanılmıştır. Gaz kromatografin enjektör ve dedektör sıcaklığı (US EPA method 504.) modifiye edilerek 250 °C’ye, kolon sıcaklık programı ise 40 °C (4 dakika) – 4 °C/dakika – 130 °C – 15 °C/dakika – 200 °C (2 dakika) – 25 °C/dakika – 220 °C olarak ayarlanmıştır. Bromobenzen, 1,3-diklorobenzen (1,3-DKB), 1,4-diklorobenzen (1,4-DKB), 1,2-diklorobenzen (1,2-DKB), için dedeksiyon limiti 0,01 mg/L olarak belirlenirken, 1,2,4- triklorobenzen (1,2,4-TKB) ve 1,2,3- triklorobenzen (1,2,3-TKB) için dedeksiyon limiti 0,001 mg/L seviyesinde belirlenmiştir.

Uygun Solventin Belirlenmesi

US EPA method 504.’de solvent olarak önerilen hexana alternatif olarak çalışmalarda

MTBE (metil tert-butil eter) ve pentan kullanılmıştır. Her solvent için fortifikasyon deneyleri yapılarak % olarak geri kazanım verimleri hesaplanmıştır. Şekil 1 incelendiğinde Bromobenzen, 1,3 diklorobenzen, 1,4 diklorobenzen için pentan ve hexan birbirine yakın sonuçlar verirken MTBE için daha yüksek geri kazanım verimleri elde edilmiştir. 1,2,4 triklorobenzen ve 1,2,3 triklorobenzen için pentan ve hexan kullanılarak

elde edilen fortifikasyon deneylerinde %70'ler civarında geri kazanım verimleri elde edilmiştir, aynı bileşikler için MTBE kullanılarak elde edilen geri kazanım verimleri %90'lar civarındadır. Bu sonuçlar doğrultusunda deneysel çalışmalarda uygun solvent olarak MTBE kullanılmasına karar verilmiştir. Farklı solventlerin kullanılmasıyla elde edilen geri kazanım yüzdeleri Şekil 1'de verilmiştir.



Şekil 1. Farklı solvent kullanılarak elde edilen geri kazanım yüzdeleri.

Figure 1. Obtained recovery percentage by using different solvent.

Uygun Ekstraksiyon Yönteminin Belirlenmesi

Yapılan çalışmalarda, hedef klorlu benzen bileşikleri için Alman standart metodu (DIN 38407) ve US EPA tarafından önerilen (US EPA method 504) kullanılmıştır. Her iki metotta mikroekstraksiyon (ME) işlemi modifiye edilerek uygulanmış ve uygun metod belirlenmeye çalışılmıştır. Modifikasyon işlemi daha çok enjektör, dedektör sıcaklıkları, fırın sıcaklık programı, kullanılan solvent ve kullanılan kolon üzerinde gerçekleştirilmiştir. DIN 38407 ME metodunda daha önce uygun solvent olarak belirlenen MTBE kullanılmıştır. Deneylerde 0.5 L hacminde su örnekleri karıştırıcıda ağzı kapalı bir erleninde üzerine 10 mL MTBE ilave edilerek yaklaşık 2 dakika karıştırılmış ve fazların ayrılması için bir süre bekletilmiştir mikroseparatör ile alınan ekstrakt seri bir şekilde vialle aktarılmıştır.

EPA tarafından önerilen ME yönteminde önerilen 40 mL'lik vialler yerine 20 mL'lik vialler

kullanılmıştır. Fortifikasyon deneyleri beş set halinde gerçekleştirilmiştir. Viallere su örnekleri konulduktan sonra üzerlerine standart eklenmiş 20 s beklenildikten sonra ise, 2 mL solvent (MTBE) ilave edilerek vialler 1 dakika süreyle çalkalanmıştır. Daha sonra fazların ayrılması için 1 dakika beklenerek 20 mL'lik vialin üst kısmında oluşan ekstrakt alınarak 2 mL'lik vialle aktarılmıştır.

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Analiz edilen bileşikler için içme suyu standart değerleri Tablo 1'de verilmiştir. Analiz sonuçları bu değerlerle kıyaslanarak limit değerleri aşıp aşmadığı kontrol edilmiştir.

Uygulanan metodlar için yapılan fortifikasyon deneylerinde, aynı konsantrasyon seviyelerinde, (DIN 38407) mikro ekstraksiyon yönteminde geri kazanım yüzdeleri (%49-%64) aralığında çıkarken, (US EPA method 504) mikro ekstraksiyon yönteminde geri kazanım yüzdeleri

(%84-%92) aralığında elde edilmiştir. Geri Kazanım verimlerinin yüksek olması, kullanılan numune miktarının az olması, az solvent kullanımına gereksinim duyulmasından dolayı numunelerin analizinde EPA tarafından önerilen (US EPA Method 504) tercih edilmiştir. Benzen bileşiklerine ait 1 ng/μL mix standardın GC-ECD kromatogramı Şekil 2'de verilmiştir.

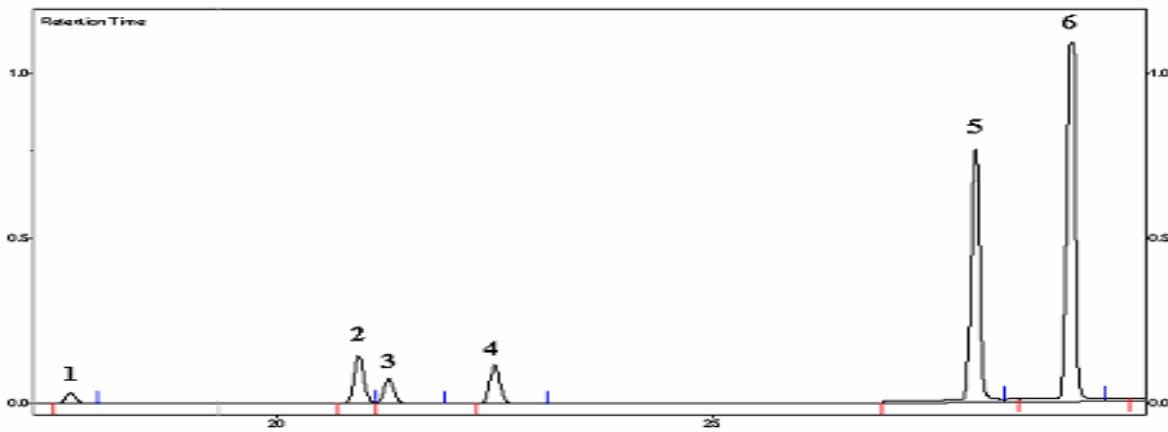
Hedef bileşikler için (0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 0,9) ng/μL'lik beş farklı konsantrasyon seviyesi kullanılarak kalibrasyonlar gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmalarda dedeksiyon limiti 1,2,4-Triklorobenzen ve 1,2,3-Triklorobenzen bileşikler için 0,001 mg/L olarak belirlenirken, Bromobenzen, 1,3-Diklorobenzen, 1,4-Diklorobenzen, 1,2-Diklorobenzen için 0,01 mg/L olarak belirlenmiştir. Elde edilen veriler Tablo 2'de verilmektedir.

Tablo 1. Hedef bileşiklerin içme suyu için standart değerleri (mg/L).

Table 1. Standard value of target compounds for drinking water (mg/L).

| Parametreler | EPA | | Avrupa Birliği | WHO | TS |
|------------------------|-----------------------------|-------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| | İzin verilebilir değer (GL) | Maks. değer (MAC) | İzin verilebilir değer (GL) | İzin verilebilir değer (GL) | İzin verilebilir değer (GL) |
| 1,4-Dichlorobenzene | 0,075 | 0,075 | - | 0,3 | - |
| 1,2-Dichlorobenzene | 0,6 | 0,6 | - | 1 | - |
| 1,3- Dichlorobenzene | 0,06 | 0,6 | - | - | - |
| 1,2,4-Trichlorobenzene | 0,07 | 0,07 | 1 | - | - |

EPA: Environmental Pollution Agency, WHO: World Health Organisation



Şekil 2. 1 ng/μL mixed standardın kromatogramı, **Pik tanımlaması:** 1, Bromobenzen; 2, 1-3 Diklorobenzen; 3, 1-4 Diklorobenzen; 4, 1-2 Diklorobenzen; 5, 1-2-4 Triklorobenzen; 6, 1-2-3 Triklorobenzen.

Figure 2. Chromatogram of 1 ng/μL mixed standard, **Peak Definition:** 1, Bromobenzene; 2, 1-3 Diklorobenzene; 3, 1-4 Diklorobenzene; 4, 1-2 Diklorobenzene; 5, 1-2-4 Triklorobenzene; 6, 1-2-3 Triklorobenzene.

Tablo 2. Kalibrasyon verileri ve hedef bileşiklerin dedeksiyon limitleri.*Table 2. Calibration data and detection limits of target compounds.*

| Hedef Bileşikler | RT | r | DL (mg/L) | Geri Kazanım (n=4) | | |
|----------------------|--------|-------|-----------|-----------------------|-------|-----|
| | | | | Dozl.Konsantr. (mg/L) | Ort.% | RSD |
| Bromobenzen | 17.658 | 0,997 | 0.01 | 1 | 83 | 10 |
| 1-3 Diklorobenzen | 20.967 | 0,997 | 0.01 | 1 | 85 | 10 |
| 1-4 Diklorobenzen | 21.308 | 0,997 | 0.01 | 1 | 85 | 10 |
| 1-2 Diklorobenzen | 22.525 | 0,997 | 0.01 | 1 | 84 | 11 |
| 1-2-4 Triklorobenzen | 28.09 | 0,998 | 0.001 | 1 | 85 | 10 |
| 1-2-3 Triklorobenzen | 29.200 | 0,994 | 0.001 | 1 | 84 | 6 |

RT: Alikonma süresi, r: Korelasyon katsayısı, DL: Dedeksiyon limiti, RSD: Relatif standart sapma.

RT: Retention time, r: Correlation coefficient, DL: Detection limit, RSD: Relative standard deviation.

Tablo 3. Memba suyu kaynaklarından alınan numuneler için benzen bileşiklerinin konsantrasyonları, (mg/L).*Table 3. Concentration of benzene compounds for spring water samples, (mg/L).*

| Numune Noktaları (Memba suyu kay.) | Bromobenzen | 1,3-DKB | 1,4-DKB | 1,2-DKB | 1,2,4-TKB | 1,2,3-TKB |
|------------------------------------|-------------|---------|---------|---------|-----------|-----------|
| Dutlukırı | TE | TE | TE | TE | TE | TE |
| Dutlukırı dep. | TE | TE | TE | TE | TE | TE |
| Mukpil | TE | TE | 0,01 | TE | TE | TE |
| Beypınarı | TE | TE | TE | TE | TE | 0,01 |
| Çayırbağı | TE | TE | TE | TE | 0,005 | TE |
| Hatip depo | TE | TE | TE | TE | 0,005 | TE |

TE: Tespit Edilememiştir. TE: Not detected

Memba suyu kaynaklarından alınan numunelerde Dutlukırı'nda benzen bileşiklerine rastlanmazken Mukpil'de; 1,4-Diklorobenzen 0,01 mg/L, Beypınarında; 1,2,3-Triklorobenzen 0,01 mg/L, Çayırbağı ve Hatıpta; 1,2,4-Triklorobenzen 0,005mg/L konsantrasyon seviyelerinde tespit edilmiştir. Memba suyu kaynaklarından alınan numuneler için benzen bileşiklerinin konsantrasyonları Tablo 3'de verilmektedir. Analiz sonuçları EPA tarafından önerilen limit değerlerle kıyaslandığında konsantrasyonların limit değerlerin oldukça altında olduğu görülmektedir.

Kuyu suyu numunelerinin alındığı Dere caddesinde benzen bileşiklerine rastlanmazken, Yeni değirmen sokakta; 1,3-Diklorobenzen, 1,2-Diklorobenzen, 1,4-Diklorobenzen ve 1,2,4-Triklorobenzen bileşikleri sırasıyla 0,005mg/L; 0,025mg/L; 0,005mg/L; 0,01mg/L; Beypeste yine aynı bileşikler sırasıyla 0,005mg/L; 0,025mg/L; 0,005mg/L; 0,01mg/L; Selim Sultan kuyusunda

1,2,4-Triklorobenzen ve 1,2,3-Triklorobenzen 0,042mg/L; 0,115mg/L; Esentepe II kuyusunda 1,2,4-Triklorobenzen 0,041mg/L; Yunus Emre kuyusunda 1,2,4-Triklorobenzen ve 1,2,3-Triklorobenzen 0,062mg/L; 0,025mg/L; Aydınlık III kuyusunda 1,2,4 Triklorobenzen 0,038mg/L; Çakıl Harmanlar III kuyusunda 1,2,4-Triklorobenzen ve 1,2,3-Triklorobenzen 0,039mg/L; 0,007mg/L; Yaylapınarı II kuyusunda 1,2,4-Triklorobenzen ve 1,2,3-Triklorobenzen 0,044mg/L; 0,025mg/L; P3 Pompa İstasyonunda 1,2,4-Triklorobenzen ve 1,2,3-Triklorobenzen 0,038mg/L; 0,004mg/L; Mengene I kuyusunda 1,2- Diklorobenzen, 1,2,4-Triklorobenzen ve 1,2,3-Triklorobenzen sırasıyla 0,004mg/L; 0,037mg/L; 0,003mg/L konsantrasyon seviyelerinde tespit edilmiştir (Tablo 4). Bu değerler Tablo 1'de verilen EPA ve WHO tarafından öngörülen limit değerle kıyaslandığında, limit değerlerin altında olduğu gözlenmektedir.

Tablo 4. Kuyudan alınan numuneler için benzen bileşiklerinin konsantrasyonları, (mg/L).*Table 4. Concentration of benzene compounds of well samples, (mg/L).*

| Numune Nok. (Kuyu Suları) | Bromobenzen | 1,3-DKB | 1,4-DKB | 1,2-DKB | 1,2,4-TKB | 1,2,3-TKB |
|---------------------------|-------------|---------|---------|---------|-----------|-----------|
| Dere caddesi | TE | TE | TE | TE | TE | TE |
| Yeni değirmen sok. | TE | 0,005 | 0,025 | 0,005 | 0,01 | TE |
| Beypes | TE | 0,005 | 0,025 | 0,005 | 0,01 | TE |
| Selim Sultan Kuyusu | TE | TE | TE | TE | 0,042 | 0,115 |
| Esentepe II | TE | TE | TE | TE | 0,041 | TE |
| Yunus Emre Kuyusu | TE | TE | TE | TE | 0,062 | 0,025 |
| Aydınlık III | TE | TE | TE | TE | 0,038 | TE |
| Çakıl Harmanlar III | TE | TE | TE | TE | 0,039 | 0,007 |
| Yaylapınarı II | TE | TE | TE | TE | 0,044 | 0,025 |
| P3 pompa İstasyonu | TE | TE | TE | TE | 0,038 | 0,004 |
| Mengene I | TE | TE | TE | 0,004 | 0,037 | 0,003 |

TE: Tespit Edilememiştir. TE: Not detected

SONUÇLAR

Konya'nın muhtelif noktalarından, tüm şehrin yer altı suyu özelliklerini yansıtabilecek şekilde seçilen noktalardan alınan numunelerde, klorlu benzen bileşiklerinin Tablo 3.1'de verilen EPA ve WHO tarafından önerilen limit değerleri aşmadığı gözlenmektedir. Fakat tespit edilen değerler limit değerlere yakın değerlerdir ve

klorlu benzen bileşikleri oldukça toksik, kanserojen bileşiklerdir. Bu bileşikler ortam şartlarının sağlanmasıyla klorlama sonucu da oluşabilmektedir. Konya'nın yeraltı suyu kalitesinin belirlenebilmesi için tespit edilen noktalardan belli periyotlarla örnekler alınarak, insan sağlığına oldukça zararlı olan benzen bileşiklerinin konsantrasyonlarının sürekli olarak izlenmesi gerekmektedir.

KAYNAKLAR

- Aydın, M.E., Ateş, N., 2001, Konya içme suyunda trihalometanlar, Selçuk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi Dergisi, **16**, 1, 1-6.
- Brown, R.H.A., Cape, J.N., Farmer, J.G., 1999, Chlorinated hydrocarbons in scots pine needles in Northern Britain, Chemosphere, **38**, 4, 795-806.
- Daifullah, A.A.M., Girgis, B.S., 2003, Impact of surface characteristics of activated carbon on adsorption of BTEX, Colloids and surfaces A:Physicochem. Eng. Aspects, **214**, 1-3, 181-193.
- DIN 38407-F9, 1991, Bestimmung von Benzol und einigen Derivatoren mittels Gaschromatographie, p36.
- EPA Method 504., 1993, Water Pollution Detection Halohydrocarbons Chemical Analysis Revision 2, p5.
- Kostopoulou, M.N., Golfopoulos, S.K., Nikolaou, A.D., Xilourgidis, N.K., Lekkas, T.D., 2000, Volatile organic compounds in the surface waters of Northern Greece", Chemosphere, **40**, 5, 527-532.
- Kubinec, R., Berezkin, V.G., Gorova, R., Addova, G., 2004, Needle concentrator for gas chromatographic determination of BTEX in aqueous samples, Journal of Chromatography B, **800**, 1-2, 295-301.
- Nikolaou, A.D., Golfopoulos, G., Kostopoulou, M.N., Kolokythas, G.A., Lekkas, T.D., 2002, Determination of volatile organic compounds in surface waters and treated wastewater in Greece, Water Research, **36**, 11, 2883-2890.
- Schmidt, T., Haderlein, S., Pfister, R., Forster R., 2004, Occurrence and fate modeling of MTBE and BTEX compounds in a Swiss Lake used as drinking water supply, Water Research, **38**, 6, 1520-1529.
- Yalçın, H., Gürü, M., 2002, "Su Teknolojisi", pp. 504, Palme Yayıncılık, Ankara.