

KONYA YERALTISUYUNDA DEZENFEKSİYON YAN ÜRÜNLERİ

Mehmet Emin AYDIN, Ali TOR, Gülnihal KARA ve Süheyla YILDIZ

S.Ü. Mühendislik– Mimarlık Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 42075 Kampüs/KONYA

Makalenin Geliş Tarihi: 17.01.2005

ÖZET: Dezenfeksiyon işlemi sonucunda klor ile organik madde arasındaki reaksiyonlar dezenfeksiyon yan ürünlerinin oluşumunu arttırmaktadır. Klorlanmış sularda bulunabilen dezenfeksiyon yan ürünleri EPA tarafından potansiyel kanserojen olarak sınıflandırıldığı için insan sağlığı için öneme sahiptir. Kanserojen etkiye sahip olmasından dolayı bu tür bileşiklerin içme sularında izlenmesi gerekmektedir. Bu çalışmada, Konya şehri yeraltı sularındaki trihalometanların (THM) bir yıl süre ile izlenmesi amaçlanmış ve elde edilen ilk veriler sunulmuştur. THM tayini için mikro – ekstraksiyon metodu uygulanmış, farklı solventler ve GC şartları denenerek optimum tayin yöntemi geliştirilmiştir. Optimize edilen metot kullanılarak, Konya'nın pınar ve kuyularından seçilen örnek noktalarındaki THM konsantrasyonu belirlenmiştir. Ayrıca, aynı örnek noktaları için toplam organik karbon (TOK), bromür ve sıcaklık incelenmiştir. THM sonuçları EPA standartları ile karşılaştırılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Dezenfeksiyon yan ürünleri, gaz kromatografi, mikro-ekstraksiyon, THM.

Disinfection By-Products in Groundwater of Konya

ABSTRACT: As a result of disinfection, the reactions between the chlorine and organic substances increased the formation of chlorination by-products. Since chlorination by-products are classified as potential carcinogenic by EPA, they are of importance for human health. The monitoring of these substances is needed because of the fact that they are of carcinogenic. In this study, the monitoring of THM in ground water of Konya City is aimed for one year and the initial data obtained are presented. In order to determine the THM, micro-extraction was performed. The method is optimized by using different solvents and GC conditions. Optimized method was used to measure THM in the selected sampling points (springs and wells). Water quality parameters (i.e., TOC, bromide and temperature) were also measured. THM data is compared with EPA standards.

Key Words : Disinfection by-products, gas chromatography, micro-extraciton, THMs.

GİRİŞ

Su vasıtası ile yayılan hastalıkları önlemek için farklı dezenfeksiyon maddeleri ile (klor, ozon, kloraminler, klordioksit, potasyum permanganat, brom, iyot, gümüş, hidrojen peroksit ve UV ışını) dezenfeksiyon işlemi gerçekleştirilmektedir. Bu dezenfektan maddeler arasında en ekonomik olanı klor olduğu için, diğer dezenfektan maddelere kıyasla yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (McGuire ve Meadow 1988).

Suyun, sıcaklığı, bromür konsantrasyonu, organik madde konsantrasyonu, uygulanan dezenfektan türü ve dozu, temas süresi gibi pek çok faktöre bağlı olarak dezenfeksiyon yan ürünü bileşikler meydana gelmekte ve konsantrasyonları bu parametrelere bağlı olarak değişmektedir. Örneğin sudaki trihalometan konsantrasyonu toplam organik karbon (TOK) konsantrasyonunun artması ile artmaktadır (Ateş, 1999).

Hayvanlar üzerinde yapılan araştırmalar, dezenfeksiyon yan ürünü olarak bilinen bu

bileşiklerin kanser ve diğer toksik etkilere neden olduklarını göstermiştir (Serodes ve diğ., 2003). İçme sularında bu bileşiklerin konsantrasyonunun yükselmesi halk sağlığını tehlikeye sokmaktadır. Tablo 1’de THM’lerin neden olduğu olumsuz etkiler özetlenmiştir. EPA tarafından hastalık yapıcı mikroorganizmalar üzerinde yapılan uzun süreli araştırmalar neticesinde, içme sularında THM’in tolere edilebilir değeri 100 µg/L olarak belirlenmiş daha sonra yapılan son düzenlemelerle bu değer 80 µg/L’ye düşürülmüştür (EPA, 1994).

İçme suyunda THM için Dünya sağlık örgütü (WHO) tarafından belirlenen hedef konsantrasyon seviyeleri Tablo 2’de verilmiştir. Ülkemizde ise dezenfeksiyon yan ürünü bileşikler için herhangi bir standart değer geliştirilmemiştir.

Tablo 1. THM’in neden olduğu olumsuz etkiler.

Table 1. Negative effects caused by THM.

Bileşik	Oluşturacağı Etki
Kloroform	Karaciğer tümörleri, Böbrek tümörleri.
Bromodiklorometan	Kolon ve Böbrek tümörleri, Karaciğer ve böbrek tümörleri.
Klorodibromometan	Karaciğer tümörleri.
Bromoform	Kolon tümörleri.

Tablo 2. Dünya sağlık örgütü (WHO) tarafından içme suyu için maksimum THM seviyeleri (Nikolaou ve diğ., 2002).

Table 2. Maximum levels of THM in drinking water determined by WHO (Nikolaou ve diğ., 2002).

Bileşik	WHO standardı (µg/L)
Kloroform	200
Bromodiklorometan	60
Klorodibromometan	100
Bromoform	100

Tablo 3. Değişik ülkelerin içme sularındaki dezenfeksiyon yan ürünleri.

Table 3. Disinfection by-products in drinking waters of different countries.

Su Kaynağı	Klorlama Şartları	THM aralığı	Referans
Yüzeysel su (Altınapa Barajı)	Ön klorlama-2 mg/L Son Klorlama-5 mg/L pH-7.5 Sıcaklık-17 °C	0.9-28.6 µg/L	Aydın ve Ateş (2001)
Yüzeysel su (Büyükçekmece gölü, Ömerli, Elmalı, Alibey Barajı)	Klorlama-1.6-5 mg/L Sıcaklık-25 °C	18-128 µg/L	Kıdak (1997)
Yüzeysel su (Nehir, göl, baraj) Yer altı suyu (kuyu)	Klorlama-1.2-8.5 mg/L Kış Sıcaklık (1-9 °C) Yaz Sıcaklık (6-35 °C)	6-15.9 µg/L	Williams ve diğ., (1997)
Yüzeysel su- Yer altı suyu	Yaz Sıcaklık (6-35 °C)		
Yüzeysel su +yer altı suyu (% 65 yüzeysel su+% 35 yeraltı suyu)	pH 7.5 Klorlama-1-4 mg/L Bahar Sıcaklık (12 °C) Yaz Sıcaklık (20 °C) Temas Süresi (1,2, 6,24-48 saat)	15-127 µg/L	Seredos ve diğ., (2003)
Yüzeysel su (Han, Nackdong, Daechung, Youngsa nehri)	pH (5.5-7.0) Sıcaklık-20 °C Temas Süresi (6,24-48 saat)	9.7-142.4 µg/L	Kim ve diğ., (2002)
Yüzeysel su +yer altı suyu	-	9-23.32 µg/L	Golfinopoulos, (2000)
Yüzeysel su (Nehir ve göl suyu)	Klorlama-0.3-3.33 mg/L pH 6-7.5 Sıcaklık-0.6-13 °C	<0.05-56.25 µg/L	Nissinen ve diğ., (2002)
Yer altı suyu (30-70 m derinlikte)	pH 7.5 Sıcaklık-25 °C Klor-0.5-1 mg/L	0.5-52.1 µg/L	Duong ve diğ., (2003)
Yüzeysel su (Nehir)	Kış Sıcaklık (3.8-5.8 °C) Yaz Sıcaklık (21-24.7 °C) Klor-1.1-1.6 mg/L	05-20 µg/L	Lee ve diğ., (2001)

Yurt dışında ve ülkemizde pek çok araştırmacının içme sularındaki dezenfeksiyon yan ürünlerini üzerine yapmış oldukları araştırmışlar sonucu tespit edilen THM seviyeleri Tablo 3.'te özetlenmiştir.

Bu çalışmada, Konya'da içme suyu kaynağı olarak kullanılan 4 pınar suyu kaynağı ve depolarından, 2 kuyu suyu deposu ve kuyu sularını dağıtan şebekenin 10 farklı noktasından numuneler alınarak THM konsantrasyonları araştırılmıştır. Ayrıca, söz konusu noktalar için TOK, bromür ve sıcaklık parametreleri de incelenmiştir. Tespit edilen THM sonuçları EPA standardı ve değişik araştırmacıların yayınlamış olduğu sonuçlar ile karşılaştırılmıştır.

MATERYAL VE METOT

Örneklerin Toplanması

Konya Kenti su ihtiyacının % 66'sı yer altı suyundan (kuyu + pınar), % 34'ü barajdan karşılanmaktadır.

Bu çalışmada 4 adet pınar (N₁-N₄), ve pınar suyu deposundan (N₅-N₈), 2 adet kuyu suyu deposundan (N₉-N₁₀) ve kuyu sularını dağıtan şebekenin 10 farklı noktasından (N₁₁-N₂₀) su numuneleri alınmıştır. Numuneler 250 mL'lik şişelere içinde hava kabarcığı kalmayacak şekilde taşırılarak doldurulmuş ve numune sıcaklığı soğutucu kaplarda 4 °C'de sabitlenmiştir.

Analitik yöntemler

Su sıcaklığı numune alındığı anda Oakton marka arazi tipi termometre ile ölçülmüştür. TOK, Dr. Lange CADAS 200 marka UV spektrofotometre cihazıyla hazır kitler kullanılarak (DIN 38409, 1983), kalıntı klor DPD indikatör; bromür, fenol kırmızısı- kolorimetrik (Metot 409 F) yöntemi uygulanarak ölçülmüştür (Standard Methods, 1995).

THM tayininde, 25 mL'lik teflon kapaklı konik EPA vialine 20 mL numune ve 4 g NaCl ilave edilmiş ve NaCl çözününceye kadar çalkalanmıştır. Fortifikasyon sırasında vial 1 ng/µL standart, 2 mL metil-tert-bütül eter (MTBE) ilave edilmiş ve 1 dakika süre ile çalkalanarak ekstraksiyon işlemi tamamlanmıştır. Fazların ayrılması için 1 dakika beklenmiş ve işlem 4 kez tekrarlanmıştır. THM, GC/ECD (Shimadzu GC-

17A Ver. 3) ile analiz edilmiştir. Gaz kromatografi çalışma şartları; taşıyıcı gaz ve akış hızı: azot 1.5 mL/d, make-up gaz ve akış hızı: azot, 40 mL/dk. Enjektör sıcaklığı: 250 °C, Dedektör sıcaklığı: 250 °C, Fırın sıcaklık programı: 40 °C (4 d)-4 °C/d-130 °C - 15 °C/d - 200 °C (2 d) - 25 °C/d - 220 °C. Kolon:DB-624 (30 m x 0.25 mm ID x 1.8 µm, film kalınlığı).

Deneylerde kullanılan tüm kimyasallar analitik saflıkta olup Merck firmasından temin edilmiştir.

SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Su kalite parametreleri

Su örnekleri için klorlama süresince THM oluşumunu etkileyen su kalite parametreleri sonuçları Tablo 4'te özetlenmiştir.

Tablo 4. THM oluşumunu etkileyen su kalite parametreleri.

Table 4. Water quality parameters affecting the formation of THM.

	Pınar suyu (N ₁ -N ₈)	Kuyu suyu (N ₉ -N ₁₀)	*Şebeke (N ₁₁ -N ₂₀)
Sıcaklık (°C)	14.1-21.5	15.3-16.5	16.2-18.4
TOK (mg/L)	4.90-8.56	7.06-7.77	6.35-7.80
Bromür(mg/L)	0.060-1.290	0.190-0.245	0.099-0.259
Kalıntı Klor (mg/L)	**	0.1-0.8	0.1-0.4

*Kent'in belirli bölgelerinde açılan kuyu suları arıtma tesisinde arıtılan su ile depolarda karıştırıldıktan sonra şebekeye dağıtılmaktadır.

** Tespit edilememiştir.

Pınar suları için TOK değerleri 4.90-8.56 mg/L aralığında tespit edilmiştir. Aydın ve Ateş (2001), Konya Kenti pınar sularının kalite parametreleri açısından izlemesini yapmışlar ve TOK değerlerinin genel olarak 1 mg/L seviyelerinde tespit edildiğini ifade etmişlerdir. Bizim elde ettiğimiz sonuçlar bu değerlerden daha yüksektir. Ancak, numune alma sırasında zamanla pınarların yakınlarında küçük de olsa yerleşim yerlerinin oluştuğu fark edilmiştir. Buralarda oluşan çeşitli aktivitelerin (hayvancılık, barınma, vb.) yeraltı su kalitesine olumsuz yönde etki edebileceği ve bu sebepten dolayı da TOK değerinin yüksek çıkabileceği düşünülmektedir. Ayrıca, pınarların çıkış noktasında kaptajın iyi yapılmadığı ve dışarıdan gelebilecek her türlü kirlenmeye açık olduğu görülmüştür. Bu da yine TOK değerlerinin

yüksek çıkmasına sebep olarak gösterilebilir. Kuyu suyu depolarından ve bu suları taşıyan şebekenin değişik noktalarından alınan numunelerde TOK değerleri yaklaşık 7 mg/L seviyelerinde tespit edilmiştir. Su kaynağı olarak kullanılan iki kuyunun suyu depolarda muhafaza edilmektedir. Bu depoların zamanla kirlenmesi yine TOK değerlerinin yüksek çıkmasına sebep olabilir. Yine şebekede suyun dağıtımını sırasında ya da kuyu deposundan suyun şebekeye verilme esnasındaki her türlü kontaminasyon TOK değerlerinin yüksek çıkmasına sebep olacaktır. Yine Duong ve diğ., (2003) tarafından yapılan çalışmada Hanoi şehri (Vietnam) yeraltı suyunda çözünmüş organik karbon konsantrasyonu 2.0-6.4 mg/L aralığında tespit edilmiştir ve bu seviyedeki organik karbon miktarının THM oluşumunda etkili olacağı belirtilmiştir. Nissinen ve diğ., (2002) tarafından Finlandiya'da bulunan içme suyu arıtma tesislerinin çıkış sularındaki THM ölçümleri sırasında yapılan TOK analizleri sonucu elde edilen konsantrasyonlar maksimum 5.0 mg/L'ye kadar ulaşmıştır.

Bromür, pınar sularında 0.060-1.290 mg/L, kuyu sularında 0.190-0.245 mg/L ve şebeke sularında 0.099 – 0.259 mg/L gibi yüksek seviyelerde belirlenmiştir. Duong ve diğ., (2003)'na göre, bromür, su ortamındaki klorür tarafından yükseltgenerek hipobromus asit oluşmaktadır. Hipobromüs asit ise bromlu THM oluşumuna sebep olmaktadır. Duong ve diğ., (2003) yapmış oldukları araştırmada yeraltı sularında bromürü 0.050-0.240 mg/L seviyelerinde tespit etmişlerdir. Bizim çalışmamızda şebekedeki bromür konsantrasyonunun bu değerlere oldukça yakın olduğu görülmektedir. Pınar ve kuyu sularındaki bromür konsantrasyonları ise Duong ve diğ., (2003)'nın tespit ettiği değerlerden yüksek bulunmuştur.

Dezenfeksiyon Yan Ürünlerinin Konsantrasyonları

Dezenfeksiyon yan ürünlerinin tayini için kullanılacak metodun optimizasyonu aşamasında gaz kromatografi cihazı için farklı sıcaklık ve akış programları denenerek uygun fırın sıcaklığı ve taşıyıcı gaz akışı elde edilmiş, bu sıcaklık ve akış programı kullanılarak THM

karışık standardı gaz kromatografa enjekte edilmiştir. Uygun ekstraksiyon yöntemi tespit edildikten sonra fortifikasyon denemeleri ve dedeksiyon limit belirleme çalışmaları yapılmış ve Tablo 5'te verilen kalibrasyon verileri elde edilmiştir. Kalibrasyon verilerinin elde edilmesinde 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9 ng/ μ L seviyelerinde karışık kalibrasyon standartları kullanılmıştır. Kalibrasyon Class-VP yazılımı ile çok noktalı eksternal kalibrasyon tekniği kullanılarak yapılmıştır.

Her bileşik için elde edilen kalibrasyon grafiğinde Tablo 5'te verildiği gibi yüksek R^2 elde edildiği için numune analizlerinde bu kalibrasyon standartları kullanılmıştır. Optimize edilen metodun geri kazanım değerleri % 84'ten fazla ve relatif standart sapma değerleri %11'den küçüktür.

Yapılan analizler neticesinde pınar suyu örneklerinden yalnızca N7'de bromodiklorometan (0.5 μ g/L) tespit edilmiştir. Kuyu suyu örneklerinde tespit edilen THM miktarları ise Tablo 6.'da verilmiştir. Toplam THM (Σ THM) dikkate alınarak sonuçlar incelendiğinde, Σ THM'in 20-295 μ g/L arasında değiştiği görülmektedir. En yüksek THM konsantrasyonuna sahip numune noktasının N11 olduğu, en düşük sonuca sahip noktanın ise N9 olduğu görülmektedir.

Elde edilen bu sonuçların Nissinen ve diğ., (2002) tarafından yayınlanan yeraltı suyundaki THM sonuçları (Tablo 1) ile karşılaştırıldığı zaman bizim çalışmamızdaki bazı numune noktalarında bu değerlere yakın sonuçlar, bazılarında ise Nissinen ve diğ., (2002) tarafından bulunan sonuçlardan yüksek sonuçlar bulunduğu görülmektedir. Yeraltı su kaynakları olarak kullanılan kuyuların yakınında yerleşim bölgelerinin olmaması havzanın korunması açısından önemlidir. Örnek alınan yeraltı suyu kaynaklarının bir çoğunun yakınında tarım ve besicilikle geçimini sağlayan köyler olduğu için su havzalarının bu kaynaklarla kirlenmiş olması muhtemel görülmektedir. Yeraltı su kaynaklarının dezenfeksiyon işlemi kaynağın hemen çıkışında damla klorlama ile yapılmaktadır. Bu nedenle klor dozunun gereğinden fazla verilmesi de THM oluşumunu artırıcı etki olarak gösterilebilir.

Tablo 5. Kalibrasyon verileri ve hedef bileşiklerin dedeksiyon limitleri.*Table 5. Calibration data and dedection limits of target compounds.*

Hedef Bileşikler	RT	R ²	DL (ppm)	Geri Kazanım (n=4)		
				Dozl.Konsantr. (ppm)	Ort.%	RSD
Kloroform	4.500	0.993	0.001	1	92	4
Bromodiklorometan	7.750	0.993	0.001	1	84	11
Dibromoklorometan	11.800	0.996	0.001	1	84	11
Bromoform	16.108	0.997	0.001	1	84	10

RT: Alıkonma süresi, R²: Korelasyon katsayısı, DL: Dedeksiyon limiti, RSD: Relatif standart sapma.

Tablo 6. Kuyu suyu örneklerinde tespit edilen THM konsantrasyonları, µg/L.*Table 6. The concentrations of THM determined in well samples, µg/L.*

	Kuyu suyu numune noktaları											
	N ₉	N ₁₀	N ₁₁	N ₁₂	N ₁₃	N ₁₄	N ₁₅	N ₁₆	N ₁₇	N ₁₈	N ₁₉	N ₂₀
Kloroform	.*	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Bromodiklorometan	-	90	100	85	-	40	-	-	20	-	100	100
Dibromoklorometan	-	90	95	85	40	30	-	-	20	95	95	92
Bromoform	20	-	100	-	-	25	-	-	20	90	90	90
ΣTHM	20	200	295	160	40	95	-	-	60	185	285	282

* Tespit edilememiştir.

GENEL DEĞERLENDİRME

Bu çalışma da Konya Kenti'nde bulunan farklı özelliklerdeki yeraltı su kaynaklarındaki THM araştırılmıştır. Elde edilen ilk sonuçlara göre pınar suyu örneklerinden yalnızca N₇'de bromodiklorometan (0.5 µg/L) tespit edilmiştir. Kuyu suyu örneklerinde ise en yüksek THM konsantrasyonuna (ΣTHM = 295 µg/L) N₁₁ nolu noktanın sahip olduğu tespit edilmiştir.

ΣTHM değerlerinin EPA standardı ile karşılaştırılması halinde N₁₀, N₁₁, N₁₂, N₁₄, N₁₈, N₁₉ ve N₂₀ nolu numune noktalarında EPA

standardını aşan düzeyde THM bulunduğu görülmektedir. Ayrıca, N₁₀, N₁₁, N₁₂, N₁₉ ve N₁₉ nolu numune noktalarındaki Bromodiklorometan'ın WHO'nun sınır değerini (60 µg/L) aştığı tespit edilmiştir. Anlık numuneler o su kaynağının veya noktasının THM seviyesini kesin olarak yansıtmasa da genel olarak bilgilendirmektedir. Çalışmanın ileriki aşamalarında, örneklemeler devam ettirecek ve su kaynaklarının dezenfeksiyon yan ürünleri bakımından içeriği artan veri sayısı ile desteklenecektir.

KAYNAKLAR

- Ateş, N., 1999, Konya İçme Suyu Arıtımında Trihalometan Oluşma Potansiyeli, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 105s.
- Aydın, M.E. ve Ateş, N., 2001, Konya içme suyunda trihalometanlar, Selçuk Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi, **16**, 1, 1-6.
- DIN 38409, 1983, Standart Method for TOC analysis.
- Duong, H.A., M., Berg, Hoang, M.H., H. V., Pham, H., Gallard, W., Giger, U., Gunten, 2003, Trihalomethane formation by chlorination of ammonium and bromide containing groundwater in water supplies of Hanoi, Vietnam, Water Res., **37**, 3242-3252.

- EPA, 1994, National Primary Drinking Water Regulations, Disinfection and Disinfection By-Products, Proposed Rule, Federal Register, 59, 145-38667.
- Golfinopoulos, S., 2000, The occurrence of trihalomethanes in the drinking water in Greece, *Chemosphere*, **41**, 1761-1767.
- Kıdak, R., 1997, THM (Trihalometahane) Formation and Prevention in Drinking Water, Master Thesis, Marmara University, Institute for Graduate Studies in Pure and Applied Sciences, p66.
- Kim, J., Chung, Y., Shin, D., Kim, M., Lee, Y., Lim, Y., Lee, D., 2002, Chlorination by-products in surface water treatment process, *Desalination*, **151**, 1-9.
- Lee, K.J., Kim, B.H., J.E., Hong, H.S., Pyo, S., Park, D., Lee, 2001, A study on the distribution of chlorination by-products (CBPs) in treated water in Korea, *Water Res.*, **12**, 2861-2872.
- McGuire, M.J. and Meadow, R.G., 1988, AWWARF trihalomethane survey, *J. Am. Water Works Ass.*, **80**, 1, 61.
- Nikolaou, A.D., Lekkas, T.D., Golfinopoulos, S.K., Kostopulou, M.N., 2002, Application of different analytical methods for determination of volatile chlorination by-products in drinking water, *Talanta*, **56**, 717-726.
- Nissinen, T.K., Miettinen, I.T., Martikainen, P.J., Vartiainen, T., 2002, Disinfection by-products in finnish drinking waters, *Chemosphere*, **48**, 9-20.
- Serodes, J.B., Rodriguez, M.J., Li, H., Bouchard, C., 2003, Occurrence of THM and HAA in experimental chlorinated waters of the Quebec City Area (Canada), *Chemosphere*, **51**, 253-263.
- Standard Methods for the Examination of Water and Waste water, APHA,AWWA,and WEF,Washington, DC, 19th edition,1995. American Water Works Association, 90, 151.
- Williams, D.T., G.L. LeBel, F.M., Benoit, 1997, Disinfection by-products in Canadian drinking water, *Chemosphere*, **34**, 2, 299-316.